

**Makroskopische Eigenschaften von
elektrogesponnenen Nanofaser-Vliesen:
Vergleich von theoretischen Vorhersagen und
experimentellen Befunden**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Daniel Hussain

aus Leipzig

Marburg / Lahn, November 2009

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am
_____ angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Joachim H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2009

Danksagung

Herrn Prof. Joachim Heinz Wendorff danke ich herzlich für seine akribische und unterstützende Betreuung, die ich während meiner Promotion erfahren durfte. Seine charismatische und beruhigende Art und die Vielfalt an Aufgabenstellungen und Erfahrungen, die er mir zu Teil kommen ließ, machten diese Jahre zu den mit Abstand schönsten in meinem universitären Leben. Es stimmt mich ein wenig traurig, dass andere Studenten nicht mehr in den Genuss seiner hervorragenden Betreuung kommen.

Herrn Prof. Andreas Greiner danke ich vielmals für die Übernahme des Koreferats und die Hilfestellungen, die er mir stets anbot. Die Besprechungen, Vorträge und Einblicke in unterschiedlichste Forschungsbereiche waren eine große Erweiterung meines Horizonts.

Natürlich ist ein großer Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit meinen Kollegen zu verdanken, mit denen ich viele Stunden diskutierend verbringen durfte und viele Erfahrungen sammeln konnte.

In diesem Sinne gilt mein Dank besonders Michael Hellwig und Dr. Andreas Schaper aus der Elektronenmikroskopie-Abteilung des WZMW in Marburg, mit deren Hilfe eine Vielzahl der elektronenmikroskopischen Untersuchungen stattfinden konnten. Für die Charakterisierungen der Oberflächen mittels BET-Analyse möchte ich mich herzlich bei Christoph Schweiger und Jessica Benner bedanken. Hendrik Martin Reinhardt danke ich für die freundliche Hilfe bei den Untersuchungen am LSM.

Besonders herzlich möchte ich mich bei den (ehemaligen) Diplomanden Helge Schenderlein, Christoph Hellmann und Florian Loyal bedanken, die ich im Laufe meiner Arbeit unter meine Fittiche nehmen durfte. Aufgrund eures Mitwirkens konnten diese Arbeit und auch mein Horizont weiter wachsen. Ganz besonders Florian Loyal möchte ich hier danken, der mit seiner ausführlichen und hochmotivierten Arbeit einen Teil dieser Arbeit mit gestaltet hat.

Mein Respekt und Dank gilt außerdem gleichermaßen den Mitarbeitern aus den Feinmechanik- und Elektronikwerkstätten. Ihre schnelle und gründliche Arbeit war unverzichtbarer und ein nicht zu unterschätzender Beitrag für die technisch anspruchsvollen Voraussetzungen dieser Arbeit.

Danksagung

Ohne eure Unterstützung in bürokratischen Belangen, formellen Fragen und menschlichen Problemen wäre ich sicherlich aufgeschmissen gewesen. Daher möchte ich auch euch, liebe Elke, lieber Rigo, meine Dankbarkeit aussprechen.

Bei meinen zahlreichen Vertiefen möchte ich mich aus zweierlei Gründen bedanken. Zum einen für den Beitrag, den sie innerhalb meines Aufgabengebietes geleistet haben, zum anderen für die Erfahrungen die sie mir im Positiven wie im Negativen ermöglicht haben. Ich denke, davon werde ich auch in Zukunft lange zehren können.

Was ich in Zukunft mit Sicherheit sehr vermissen werde, ist die ausgeglichene, fröhliche Atmosphäre, die innerhalb unserer Arbeitsgruppe stets bestand. Ich habe mich immer wohl gefühlt, was vor allem der Verdienst der netten, hilfsbereiten Kollegen in der Arbeitsgruppe Wendorff war. Max, Christopher, Martin, Stasi, Andreas, Sonja, Steffi, Rainer, Lakes und Roland, zwar war unsere gemeinsame Zeit teilweise kurz, aber dafür umso schöner.

Nun ist es soweit, die letzten Mitglieder der Arbeitsgruppe Wendorff stehen vor den finalen Hürden, der harte Kern wie wir so oft gesagt haben. Diesem besonderen Ereignis streben wir seit fast vier Jahren entgegen und euch verdanke ich ganz besonders diese schönen Jahre. Die vielen Erlebnisse hierzulande und in Übersee werde ich nie vergessen. Danke euch: Andi, Björn und Hellmi, dem harten Kern, der mir die rote Laterne überreichte. Eine große Ehre!

Marburg war eine Stadt in der ich viel erleben konnte, das meiste davon mit den Mitgliedern meiner WG, die mich seit nunmehr fast einem Jahrzehnt zum Lachen und Weinen bringen. Abgesehen davon, dass das mit dem Weinen nicht stimmt. Ihr wart großartige Mitbewohner und Freunde und auch wenn unsere Zeit nicht endgültig vorbei ist, so soll hier schon einmal ein großes Dankeschön stehen.

Ich danke dafür, dass ich mit einer ausreichenden Zahl an Freunden beschenkt wurde. Es sind vielleicht nicht sehr viele, aber die Intensität der Freundschaft und die Gewissheit, sich immer auf sie verlassen zu können, ersetzen 1000 halbherzige Bekanntschaften. Derk, das gilt vor allem dir.

Schließlich möchte ich meiner Familie, meinen Eltern und meinem Bruder danken. Danke für eure Wärme und Zuwendung. Danke für die Freiheiten, die ihr mir seit jeher gelassen habt. Danke für die Unterstützung während meines gesamten Lebens. DANKE!

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretischer Hintergrund..... | 3 |
| 2.1 | Elektrospinnen | 3 |
| 2.2 | Theoretische Berechnungen zu Eigenschaften poröser Faserstrukturen . | 19 |
| 2.2.1 | Monte Carlo Simulationen der Vliesarchitektur..... | 20 |
| 2.2.1.1 | Makroskopische Eigenschaften frei überlappender Faserstrukturen..... | 23 |
| 2.2.1.2 | Makroskopische Eigenschaften nicht überlappender Faserstrukturen | 31 |
| 2.2.1.3 | Makroskopische Eigenschaften partiell überlappender Faserstrukturen | 37 |
| 2.2.2 | Vergleich der idealen Faser-Vliese mit realen elektrogesponnenen Systemen | 44 |
| 2.3 | Filtration und Mechanismen | 46 |
| 2.3.1 | Anwendungsgebiete für Nanofaserfilter | 47 |
| 2.3.2 | Arten von Filtern | 48 |
| 2.3.3 | Filtrationsmechanismen..... | 49 |
| 2.3.4 | Der Einfluss von Nanofasern auf die Filtereigenschaften | 52 |
| 2.3.5 | Diffusionsbereiche und Knudsen Zahl | 53 |
| 2.3.6 | Slip-Flow und Non-Slip-Flow | 55 |
| 2.3.7 | Simulationen zu Nanofasern und Mikrofasern | 57 |
| 2.4 | Charakterisierung poröser Strukturen | 64 |
| 2.4.1 | Grundlagen der Porometrie und Porosimetrie | 64 |
| 2.4.2 | Porenbestimmung mittels Kapillarflussporometrie..... | 65 |
| 2.4.3 | Permeabilitätsbestimmung mittels Kapillarflussporometrie | 67 |
| 3 | Experimentelle Ergebnisse und Diskussion | 69 |
| 3.1 | Homogene unimodale Faser-Vliese | 71 |
| 3.2 | Homogene und heterogene Faser-Vliese: Abweichungen vom idealen System | 102 |
| 3.3 | Heterogene bimodale Faser-Vliese | 130 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick | 159 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Experimentelle Übersicht | 163 |
| 5.1 | Verwendete Chemikalien | 163 |
| 5.2 | Herstellung der Polymerlösungen | 164 |
| 5.3 | Elektrospinnen | 165 |
| 5.4 | Herstellung der Vliesquerschnitte..... | 167 |
| 5.5 | Charakterisierungsmethoden | 168 |
| | | |
| 6 | Literaturverzeichnis | 173 |
| | | |
| 7 | Anhang | 181 |
| 7.1 | Eidesstattliche Erklärung | 181 |
| 7.2 | Tagungs- und Messeteilnahmen, Vorträge..... | 182 |
| 7.2.1 | Tagungsteilnahmen | 182 |
| 7.2.2 | Messeteilnahmen | 183 |
| 7.3 | Abkürzungsverzeichnis | 184 |

1 Einleitung

Die hier vorliegende Dissertation befasst sich mit einer technisch sehr wichtigen Architektur aus dem Bereich der Nanotechnologie: es geht um Vliese, aufgebaut aus Nanofasern.

Der Nanotechnologie begegnet man mittlerweile als echte Querschnittstechnologie in fast allen Bereichen des täglichen Lebens; sie gilt als zukunftsweisend für Schlüsselindustrien, wie die Optik-, Elektronik- und Automobilbranche [1]. Das Interessante an dieser Technologie ist, dass Materialeigenschaften nicht nur über die Wahl des Materials selbst, sondern speziell über die Größenordnung der Abmessungen entscheidend beeinflusst werden. Dieser Einfluss nimmt mit sich verringernder Strukturgröße zu, so dass sich im Submikrometerbereich bisher unbekannte Eigenschaften an bekannten Materialien zeigen. Auf Basis unterschiedlicher Methoden können Materialien erzeugt werden, die von nulldimensionalen bis hin zu dreidimensionalen Strukturen reichen. Zu diesen Strukturen zählen neben Partikeln und Schichten auch Fasern und Faser-Vliese, welche eine nicht zu unterschätzende Rolle in vielen Anwendungsgebieten spielen. Solche Fasern können mit unterschiedlichen Techniken erzeugt werden, aber nur das Elektrospinnen vereint die präzise Herstellung beliebig langer Faserstrukturen im Nano- und Mikrometerbereich mit einem breiten Spektrum an Kombinationsmöglichkeiten verschiedenster Substanzen.

Mittlerweile gibt es eine Bandbreite an Applikationen für elektrogesponnene Fasern, über die technischen Anwendungen in Filtration und Optoelektronik bis hin zu Anwendungen in Medizin und Pflanzenschutz [2 – 5]. Häufig wird bei diesen Einsatzgebieten die Kombination der Materialien und Additive auf molekularer Ebene mit den physikalischen, makroskopischen Besonderheiten der Strukturen genutzt. Zu solchen Anwendungen gibt es zahlreiche Studien. Allerdings sind diese meist auf die Betrachtung der molekularen Ebene der elektrogesponnenen Materialien beschränkt, während zu der Betrachtung der makroskopischen Eigenschaften der Faser-Vliese oftmals nur Simulationen durchgeführt wurden. Doch gerade diese Eigenschaften ermöglichen den meisten Anwendungen erst ihre Effizienz. Daher ist es Ziel dieser Arbeit, elektrogesponnene Faser-Vliese auf ihre makroskopischen Eigenschaften zu untersuchen und diese mit diesen bestehenden Theorien zu vergleichen.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Herstellung von Faser-Vliesen unterschiedlicher Natur und deren Charakterisierung. Um die Besonderheiten des Elektrospinnens einfließen zu lassen,

wurden unterschiedliche Morphologien verwendet. Diese dienen hier keiner konkreten Anwendung, sondern sollen vielmehr genutzt werden, um Zusammenhänge zwischen Struktur und relevanten Eigenschaften zu erhalten. Dies ist insofern von großer Bedeutung, da trotz Simulationen zu Faserarchitekturen Größenbereiche erreicht werden können, in denen die physikalischen Annahmen und Zusammenhänge experimentelle Überprüfung erfordern.

Zu komplexeren Faserstrukturen gibt es bislang keine publizierten, genauen Untersuchungen der Transporteigenschaften. Aufgrund des stetig steigenden Bedarfs an ultradünnen Faser-Vliesen und der Notwendigkeit ihrer Modifizierung und Optimierung, ist es daher evident, dass Untersuchungen zu den wesentlichen Zusammenhängen zwischen Vliesstruktur und Fasermorphologie unerlässlich sind. Die hier vorgetragenen Untersuchungen geben wesentliche Erkenntnisse zum akademischen Verständnis und für die industrielle Optimierung von elektrogesponnenen Fasern für viele Forschungsbereiche und Anwendungen.

Die hier vorliegende Arbeit befasst sich im Folgenden zunächst (Kapitel 2) mit den wichtigsten theoretischen Grundlagen zum Elektrosponnen, gefolgt von der Darstellung der wesentlichen Theorien und Simulationen zu Transporteigenschaften von Faserstrukturen. Weiterhin werden Filtration und Filtrationsmechanismen vorgestellt und die Besonderheiten erklärt, welche im Bereich der Nanotechnologie speziell in Faserstrukturen für den Teilchentransport auftreten können.

Der experimentelle Teil (Kapitel 3) befasst sich mit der Herstellung von Faser-Vliesen unterschiedlicher Architektur und der Charakterisierung ihrer Eigenschaften. Dabei werden zunächst einfache, unimodale Faser-Vliese betrachtet und ihre makroskopischen Eigenschaften untersucht. Anschließend wird dieses System um nicht ideale Systeme erweitert. Weiterhin werden die Einflüsse von Faserbeschichtungen betrachtet und komplexe Systeme aus bimodalen Faser-Vliesen untersucht. Die erhaltenen Befunde werden dann den theoretischen Grundlagen (Kapitel 2) vergleichend gegenübergestellt.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Elektrosinnen

Elektrosinnen steht als Synonym für den Begriff *Elektrostatisches Spinnen* und stellt eine sehr vielseitige Methode zur Herstellung sehr dünner Endlosfasern dar. Diese Fasern können eine Vielzahl an Eigenschaften und Morphologien besitzen und verfügen über Durchmesser im Bereich weniger Mikrometer bis hinunter zu einigen Nanometern. Verbunden mit der Tatsache, dass eine Fülle an verschiedenen Materialien (zumeist Kunststoffe) Verwendung finden können, bietet das Elektrosinnen neuartige Möglichkeiten für Forschung und Anwendung und macht es zu einer einzigartigen Methode zur Herstellung komplexer Nanofaserstrukturen.

Historischer Abriss

Richtungweisende Vorarbeiten zum Elektrosinnen können bereits ab dem 18. Jahrhundert gefunden werden, als Bose 1745 und Rayleigh 1882 erste Grundlagen zur Untersuchung der Wirkung von elektrischer Ladung auf Flüssigkeitstropfen schafften [6, 7]. Zu Beginn des 20. Jahrhundert wurden darauf aufbauend erste Patente zum Versprühen von Flüssigkeiten im elektrischen Feld entwickelt [8 - 10]. Dieser Prozess ist heutzutage besser bekannt als *Electrospraying*. Weiterhin konnten 1929 in Japan Hagiwaba et al. als erste künstliche Seide durch die Einwirkung elektrischer Ladungen generieren [11].

Als entscheidendes Datum in der Entwicklung des Elektrosinnens sollte jedoch 1929 genannt werden, da hier Formhals als Erster das Elektrosinnen von Kunststoffen beschreibt [12, 13]. Trotz dieser relativ frühen Entwicklung und Patentierung des Elektrosinnprozesses wurde dieses Forschungsgebiet in den folgenden Jahrzehnten stiefmütterlich behandelt. Es gab zwar regionale Anwendungen, z. B. in der UdSSR [14 – 16], das internationale Interesse konnte aber lange Zeit nicht geweckt werden. Erst durch die wissenschaftliche Tätigkeit von Reneker et al. in den 90er Jahren erfuhr das wissenschaftliche und wirtschaftliche Interesse weltweit eine Renaissance [17]. Grund hierfür ist vor allem die Vielseitigkeit des Elektrosinnens und die Schnittstellenposition zwischen Polymerchemie, Materialwissenschaft und industrieller Ingenieurstätigkeit.

Das Anwendungspotenzial elektrogesponnener Fasern

Betrachtet man die Anzahl der jährlichen Veröffentlichungen und Patente, so lässt sich ein stetiger Anstieg erkennen. Dieses zunehmende Interesse am Elektrosponnen ist nicht nur wissenschaftlich motiviert sondern auch in seinem hohen wirtschaftlichen Potenzial.

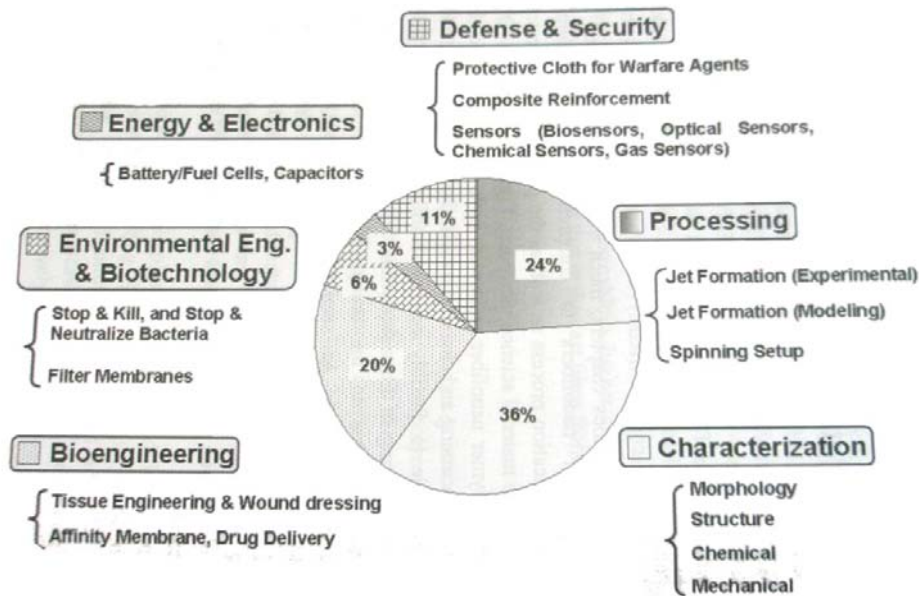


Abbildung 2.1: Veröffentlichungen zum Thema Elektrosponnen, unterteilt in Forschungsgebiete [18] (Stand 2005).

In Abbildung 2.1 ist die Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten und Veröffentlichungen schematisch skizziert. Es ist auffällig, dass die meisten Publikationen in den Gebieten „Processing“ und „Characterization“ entstehen. Bei diesen Gebieten handelt es sich maßgeblich um Grundlagenforschung und Ingenieurstechnik. Gefolgt werden diese Bereiche von dem „Bioengineering“, „Defense & Security“, „Environmental Engineering & Biotechnology“ und schließlich „Energy & Electronics“. Unterteilt sind diese Bereiche in Anwendungsgebiete wie z. B. Gewebezüchtung (*Tissue Engineering*), Filter, Textilien, Katalyse, Optoelektronik, Sensorik, Katalyse und viele mehr.

Eine grundsätzliche Ursache für diese breit gefächerten Anwendungsgebiete ergibt sich aus der hohen Flexibilität des Elektrosponnens. So wurden bisher zum einen diverse synthetische Polymere verarbeitet, wie z. B. Polyamid, Polyacrylnitril oder Polyethylenoxid [19 - 22]. Zum anderen wurden auch Biopolymere wie Kollagen oder Seide versponnen [23, 28, 29]. Weiterhin ermöglicht die Methode des Elektrosponnens das Hinzufügen von unterschiedlichsten Additiven, die von Nanopartikeln über Chromophore und Pheromone bis hin zu Pigmenten, Proteinen und Bakterien reichen [2, 30 - 32]. In Weiterentwicklungen des Elektrosponnens, wie z. B. dem *Coaxial-Elektrosponnen* oder dem *Hochpräzisions-*

Elektrospinnen, lassen sich komplexere Strukturen erhalten, die neue Eigenschaften und Anwendungsgebiete eröffnen¹. Auf diese Weiterentwicklungen wird in den nachfolgenden Kapiteln kurz eingegangen.

Die Basis für die oben angeführte Diversität an Anwendungsgebieten sind neben der Flexibilität die makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften der Fasern. Über die mikroskopischen Eigenschaften einzelner Fasern wurde schon mehrfach berichtet. Aber gerade die Besonderheiten ganzer Faserbündel und –vliese sind die Grundlage für eine Fülle von Anwendungen. Ein prominentes Beispiel dafür ist die mechanische Verstärkung [33]. Neben den mechanischen Eigenschaften, die für dieses Einsatzgebiet wichtig sind, gibt es noch eine Vielzahl an weiteren wichtigen makroskopischen Charakteristika in Faser-Vliesen. Dazu gehören die *innere Oberfläche*, die *Porosität* und *Permeabilität* ebenso wie der *Porendurchmesser*.

Auf diese Besonderheiten wird in diesem und folgenden Kapiteln explizit eingegangen, da es ein Hauptthema dieser Arbeit darstellt. Doch zunächst soll das Prinzip des Elektrospinnens, welches in dieser Arbeit zu Fasererzeugung genutzt wurde, erklärt werden.

Grundlagen des Elektrospinnens

Der Elektrospinnprozess folgt einem nicht-trivialen, komplexen Mechanismus. Dieser erfordert genaue mathematische und physikalische Modelle und Experimente zum besseren Verständnis. Diese werden im nächsten Abschnitt erklärt. Dennoch kann man prinzipiell auf eine schlichte Art und Weise eine Elektrospinnapparatur funktionstüchtig aufbauen (siehe Abb. 2.2a).

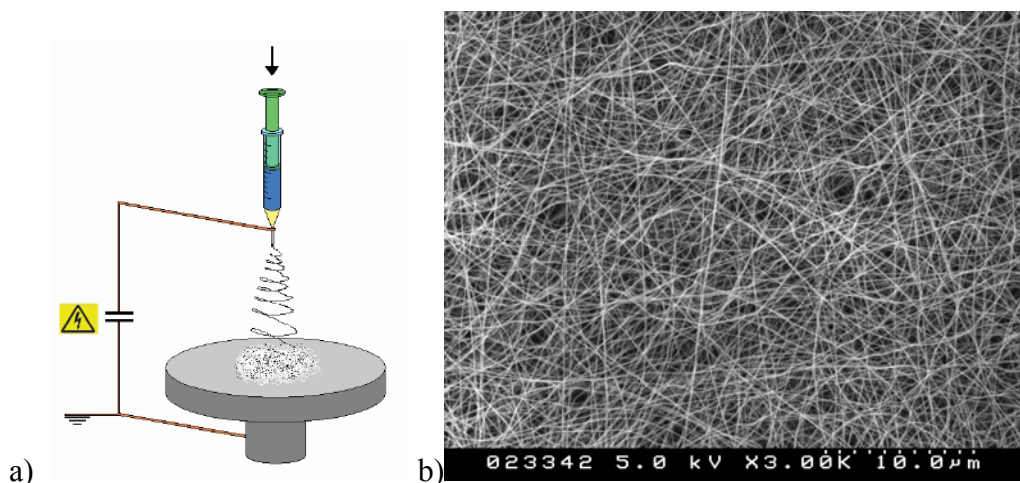


Abbildung 2.2: a) Schematischer Aufbau einer Elektrospinnapparatur für den Laborgebrauch [34].
b) Rastelektronenmikroskopische Aufnahmen eines elektrogesponnenen Faser-Vlieses.

¹ Einen umfangreichen Überblick liefern Review-Artikel [23-27] und themenbezogene Bücher [18].

Dazu benötigt man in einfachen Aufbauten lediglich ein Reservoir für eine Polymerschmelze oder -lösung, welches man zwischen zwei Elektroden in einem elektrischen Hochspannungsfeld anordnet. Bringt man nun aus dem Reservoir kontinuierlich einen Tropfen in das Feld, z. B. durch Pumpen, so wird der Tropfen durch Ladung, auftretende Kräfte und Instabilitäten beschleunigt und verformt und schließlich in einer chaotischen Bewegung als dünner Faden von einigen Nano- bis Mikrometern auf der Gegenelektrode (Kollektor) abgeschieden (Abb. 2.2b). Das Reservoir und die Elektroden des Feldes können dabei unterschiedlichste Formen einnehmen. Für gewöhnliche Laboranlagen werden Spritzen als Reservoir gewählt. Eine der Elektroden, die das elektrische Feld begrenzen, ist dann meistens die Metallkanüle an der Spritze, während als Gegenelektrode eine metallische Kollektorplatte unterhalb der Spritze dient. Das elektrische Feld wird üblicherweise im Bereich einiger kV/cm benötigt. Der Elektrodenabstand liegt oftmals zwischen 10 und 25 cm. Üblicherweise wird an den Elektroden Potenzial unterschiedlichen Vorzeichens angelegt, doch es reicht auch aus, wenn der Kollektor geerdet wird.

Man könnte annehmen, dass die Faserentstehung in der Kanüle und ihrer Begrenzung begründet ist, doch es kann gezeigt werden, dass die Ursache in einem komplexen Mechanismus liegt. Dieser Mechanismus wird nachfolgend erklärt.

Mechanismus des Elektrosplinnens

Wie oben kurz erwähnt, führen unterschiedliche Krafteinwirkungen und Instabilitäten zur Bildung sehr dünner Fasern. Eine dieser Kräfte resultiert aus den elektrischen Ladungen, die im Polymer oder in der Lösung durch die Hochspannung erzeugt werden. Diese gleichnamigen Ladungen stoßen sich ab und verformen den Tropfen (*Tropfeninstabilität*) [35]. Diese verformende Kraft wirkt der Oberflächenspannung des Tropfens entgegen. Sobald die Ladungsdichte im Tropfen einen kritischen Wert übersteigt, wird die Oberflächenspannung überwunden. Der Tropfen verformt sich zum sogenannten *Taylor-Konus*, aus dessen Spitze ein Flüssigkeitsstrahl (*jet*) austritt (Abbildung 2.3).

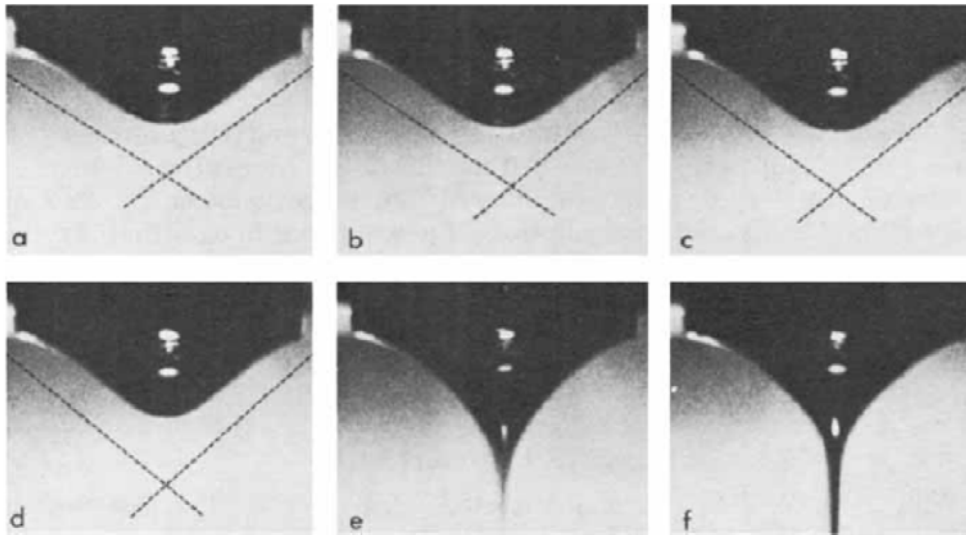


Abbildung 2.3: Ausbildung eines Taylor-Konus [36]: a)-d) Der Tropfen verformt sich geringfügig unterhalb der kritischen Spannung. e)-f) Die kritische Spannung ist erreicht. Es bildet sich ein jet aus.

Der verformte Tropfen zeigt abhängig von der Art der Flüssigkeit unterschiedliche Winkel des *Taylor-Konus*. Für newtonsche Flüssigkeiten konnte Taylor selbst einen Wert von $49,3^\circ$ bestimmen. Für nicht-newtonsche Flüssigkeiten gelten andere Werte. Yarin et al. konnten für Polymerlösungen einen Winkel von $33,5^\circ$ berechnen und belegten ihre Rechenmodelle zugleich mit guten experimentellen Übereinstimmungen von 30° [37].

Sobald der *jet* entsteht, kommen unterschiedliche Instabilitäten zum Tragen, die den Polymerstrahl beeinflussen. Eine dieser wird *Rayleigh-Instabilität* genannt. Diese verursacht ein Zerfallen des *jets* zu einer Reihe von Tropfen, da diese eine günstigere Oberflächenenergie besitzen. Eine weitere Instabilität ist mechanischer Natur und wird als *buckling* bezeichnet. Dieses mechanische Verknicken tritt aufgrund einer schnellen Abscheidung des *jets* auf. Beide Instabilitäten treten auch ohne ein elektrisches Feld auf und sind auch für Flüssigkeitsstrahlen und Fasern im Bereich von Millimetern und darüber hinaus bekannt.

Aufgrund der hohen elektrischen Spannung beim Elektrosponnen treten diese Instabilitäten jedoch in den Hintergrund, während zwei andere für die Faserbildung an Bedeutung gewinnen. Dabei handelt es sich um elektrostatische Instabilitäten, welche auch unter dem Begriff *conducting modes* zu finden sind. Beide *conducting modes* unterscheiden sich aufgrund ihrer Symmetrien bezüglich des Feldes bzw. des geradlinigen *jets* in *axisymmetrisch* und *nicht axisymmetrisch* [38, 39]. Die *nicht axisymmetrische* Instabilität, besser bekannt als *bending instability*, tritt bei hohen elektrischen Feldern und Ladungen auf. Durch die Ladungen im *jet* tritt aufgrund ihrer Abstoßung eine Krafteinwirkung auf, die den

Polymerstrahl auslenkt und biegt. Daraus resultiert ein Ungleichgewicht, welches dynamischer Natur ist. Es existiert, solange ausreichend Beweglichkeit der Ladungen vorherrscht. Es kommt zu einer chaotischen Bewegung des *jets*. Dieses Phänomen kann anhand des in Abbildung 2.4 schematisierten *Earnshaw-Theorems* verdeutlicht werden.

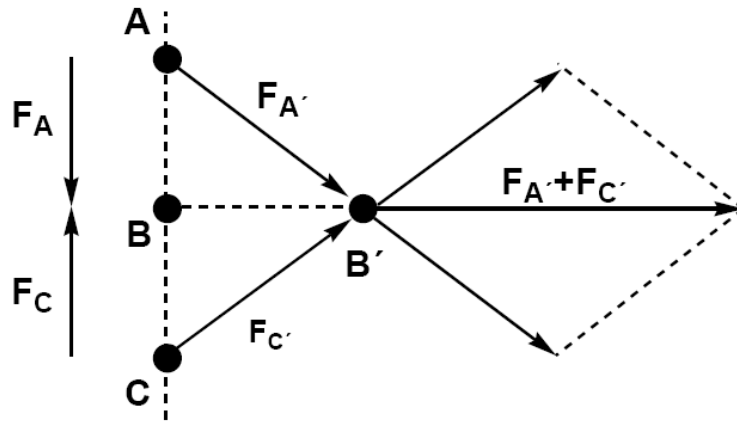


Abbildung 2.4: Graphische Darstellung des *Earnshaw-Theorems* [39]. Die drei Punktladungen A, B und C sind anfangs linear angeordnet. Auf B wirkt eine Nettokraft von 0. Wird die Position von B verändert, so wirkt eine Kraft $F_{A'} + F_{C'}$ in orthogonaler Richtung. Dies führt zur *bending instability*.

Befinden sich gleichnamige Ladungen auf einer Gerade, so wird dieser Zustand instabil sobald eine geringfügige Bewegung der Ladungen orthogonal zur Anordnung auftritt. Dies führt zu einem Ausbrechen der Ladungen. In einem Polymerstrahl bedeutet dies ein Verbiegen des *jets*. Dadurch tritt eine Ver Streckung auf, welche maßgeblich für die Verjüngung der Fasern ist. Eine ähnliche Theorie stellen Hohman et al. vor [40 – 43]. Sie begründen über die Dipolwechselwirkung mit dem elektrischen Feld spiralförmigen Bewegungen (Abb. 2.6a rechts).

Die *bending instability* ist kein einmaliger Prozess, sondern kann mehrfach auftreten. Aufgrund von Undulationen und ständigen Bewegungen des *jets* kann es somit zu einer Überlagerung der *bending instabilities* kommen, welche zu einer komplexen spiralförmigen Trajektorie führt (Abb. 2.5).

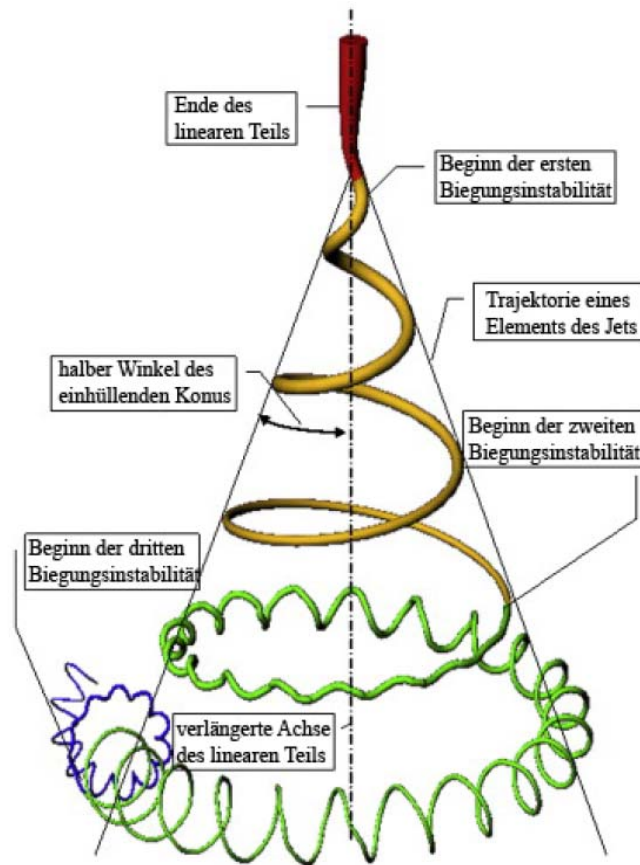


Abbildung 2.5: Simulation der *bending instabilities* verschiedener Generationen. Man erkennt die spiralförmige Bewegung des *jets* zu Beginn, welche sich im weiteren Verlauf durch die Einwirkung von *bending instabilities* höherer Ordnungen stark verändert. Verändert nach [44].

Neben der *nicht axisymmetrischen* tritt zusätzlich noch die *axisymmetrische* Instabilität auf. Diese entsteht durch Unregelmäßigkeiten der Ladungsdichte auf der Oberfläche des *jets*. Durch die stetige Ladungsabstoßung kommt es zu einer Verstreckung der Faser entlang ihrer Achse (Abb. 2.6a links).

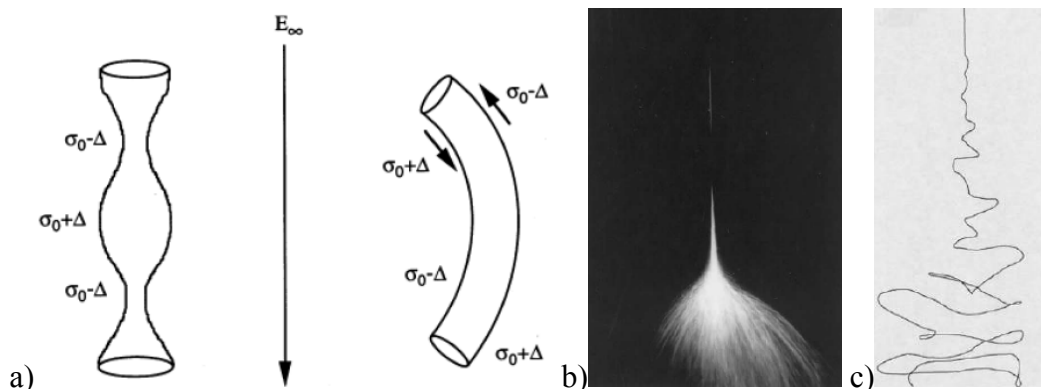


Abbildung 2.6: a) Elektrostatische Instabilitäten nach Hohman et al. [43]. Links ist die *axisymmetrische* Instabilität angegeben, rechts die *nicht axisymmetrische bending instability*. σ_0 steht für die anfängliche Oberflächenladungsdichte, Δ für die Ladungsdichteveränderung. b) Aufnahme der konusförmigen Umhüllenden eines *Polymerstrahls*. c) Hochgeschwindigkeitsaufnahme des *jets*. Es ist eindeutig nur eine Faser und das Auftreten der *bending instability* erkennbar.

Aufgrund der Kombination an Instabilitäten erscheint der *jet* fälschlicherweise als eine Ansammlung vielen Fasern (*splaying*). Durch Hochgeschwindigkeitsaufnahmen konnte belegt werden, dass es sich dabei um die konusförmige Umhüllende (*whipping envelope cone*) eines sich schnell bewegenden Polymerstahls handelt (Abb. 2.6b-c). Die auftretenden Instabilitäten sind außerdem maßgeblich für die Strukturgebung der Fasern verantwortlich.

Die hier kurz erwähnten Instabilitäten stellen die theoretische Grundlage des Elektrosplennens dar. Die gezielte Nutzung dieser Mechanismen führt zu interessanten Fasermorphologien. Dazu müssen Parametereinflüsse auf die beschriebenen Instabilitäten untersucht werden.

Entscheidende Parametereinflüsse

Es gibt eine Vielzahl an Parametern, die für ein gezieltes Elektrosplennen zu berücksichtigen sind. Man kann in drei Parametergruppen unterteilen: „Stoffeigenschaften“, „Prozessparameter“ und „Umgebungseinflüsse“.

Als wichtigste Stoffeigenschaft für die Charakteristik der gesponnenen Fasern gilt die Polymerkonzentration, da sie den größten Einfluss auf die Faserdurchmesser nimmt. Es gibt im Allgemeinen eine starke Erhöhung des Faserdurchmessers mit zunehmender Polymerkonzentration. Weiterhin nehmen Molekulargewicht, Kettenlänge, Lösungsmittel, Leitfähigkeit, Viskosität und Oberflächenspannung einen bedeutenden Einfluss auf das Splennverhalten.

Zu den Prozessparametern zählen die apparaturbedingten Parameter wie Elektrodenabstand, Feldstärke, Kanülenwahl, Flussrate und Art der Elektroden. Diese Parameter sind gut variierbar und bieten Möglichkeit einer Feineinstellung des Splennprozesses.

Schließlich spielen Umgebungseinflüsse eine weitere Rolle. Die Auswirkung von Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftströmung oder Schutzgasatmosphäre sind für viele Polymere noch nicht ausreichend untersucht. In moderneren Splennanlagen lassen sich diese unter den Prozessparametern zusammenfassen.

Zur genaueren Studie der Parametereinflüsse können zahlreiche Arbeiten zu Rate gezogen werden [18, 25 – 27, 45]. Aufgrund der Themengewichtung können in dieser Arbeit jedoch nur ausgewählte Einflüsse präzisiert werden. Bevor dies im weitem Verlauf dieses Kapitels geschieht, sollen jedoch noch wichtige Weiterentwicklungen des Elektrosplennens beschrieben werden.

Erweiterungen zu komplexeren Elektrospinnsystemen

Um komplexere Faserkompositionen oder Vliesarchitekturen herstellen zu können, bedient man sich modifizierten Elektrospinnverfahren. Dazu zählen das *Multijet-Elektrospinnen*, das *Coaxial-Elektrospinnen*, der *TUFT-Prozess* und das *Hochpräzisions-Elektrospinnen (HPDE)*. Das Multijet-Verfahren nutzt einfache Erweiterungen des gängigen Laboraufbaus, indem zusätzliche Reservoirs (üblicherweise Spritzen) parallel zueinander angebracht werden (Abb. 2.7a). Durch diesen Aufbau sind multimodale Faser-Vliese zugänglich [46 – 50].

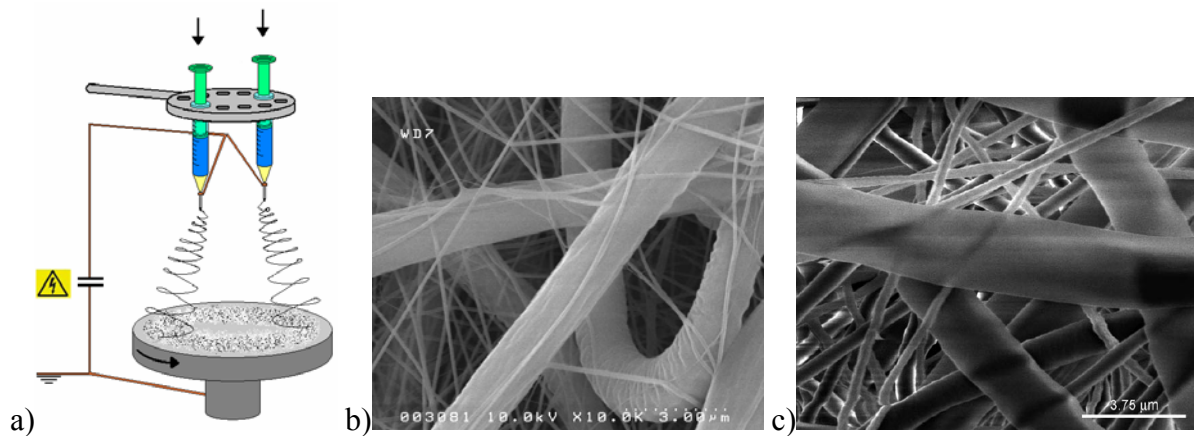


Abbildung 2.7: a) Schematischer Aufbau einer Multijet-Elektrospinnapparatur für den Laborgebrauch [34]. b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines elektrogesponnenen bimodalen Faser-Vlieses. Das Vlies besteht aus Polyamid-Fasern unterschiedlicher Dicke und zeigt daher physikalische Heterogenität [50]. c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines elektrogesponnenen bimodalen Faser-Vlieses. Das Vlies besteht aus Polyamidbändern und Polylactid-Fasern und zeigt daher physikalische und chemische Heterogenität [50].

In den verschiedenen Spritzen können somit unterschiedliche Stoffeigenschaften zum Tragen kommen. Wählt man gleiche Polymere aus und verändert die Konzentration, so erhält man chemisch gleichartige Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern oder Morphologien (Abb. 2.7b). Es handelt sich daher um physikalisch heterogene Vliese. Wählt man für die Reservoirs unterschiedliche Polymere, so erhält man chemisch heterogene Vliese. Beide Varianten lassen sich kombinieren (Abb. 2.7c). Dadurch lassen sich sehr viele unterschiedliche Strukturen generieren. Zu Untersuchungen an heterogenen Nanofaser-Vliesen gibt es bislang kaum Veröffentlichungen. Da sie aber vielversprechende Eigenschaften gegenüber homogenen Vliesen besitzen, stellen sie einen wesentlichen Teil der hier vorliegenden Arbeit dar.

Das *Coaxial-Elektrospinnen (Co-Spinnen)* nutzt eine konzentrische Anordnung zweier Düsen, um aus nicht mischbaren Polymerlösungen Fasern mit komplexer Struktur zu erhalten (Abb. 2.8a). Diese Strukturen können Hohlfasern, Tröpfcheneinlagerungen oder Verdickungen beinhalten [51, 52], jedoch liegt das Hauptinteresse meist auf den Kern-Schale-

Strukturen (*core-shell*). Das *Co-Spinnen* ist ein sehr empfindlicher Prozess, bei dem noch mehr Parameter zum Tragen kommen als beim einfachen Spinnen [53].²

Ein anderes Prinzip zur Herstellung von Kern-Schale-Strukturen ist das sogenannte *Tubes by fiber templates (TUFT)* Verfahren. Hierbei werden elektrogesponnene Fasern nachträglich mit Polymeren wie PPX aber auch mit Metallen oder Metalloxiden beschichtet, so dass sich eine Hülle aufbaut [19, 61 – 63]. Die entstandene Struktur kann zu Röhren weiterverarbeitet werden, indem das Kernmaterial chemisch oder physikalisch herausgelöst wird (Abb. 2.8b).

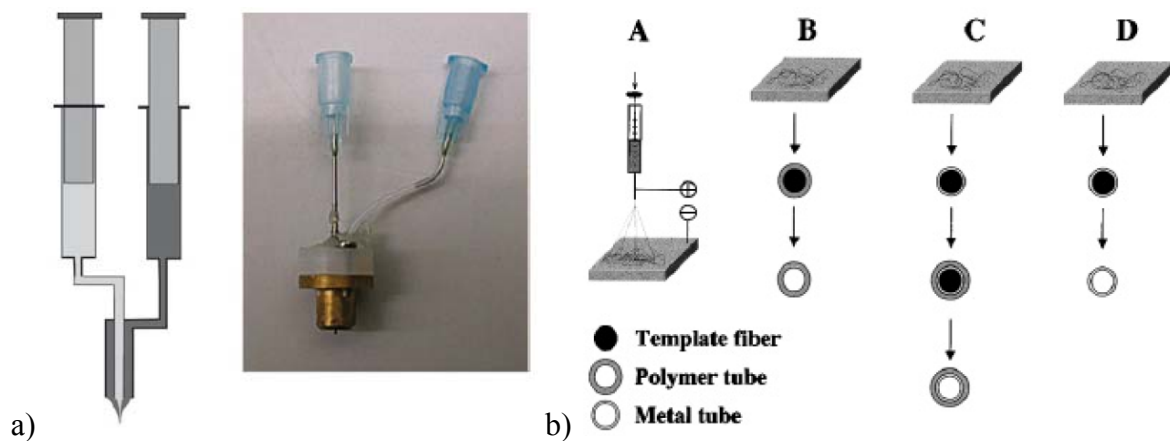
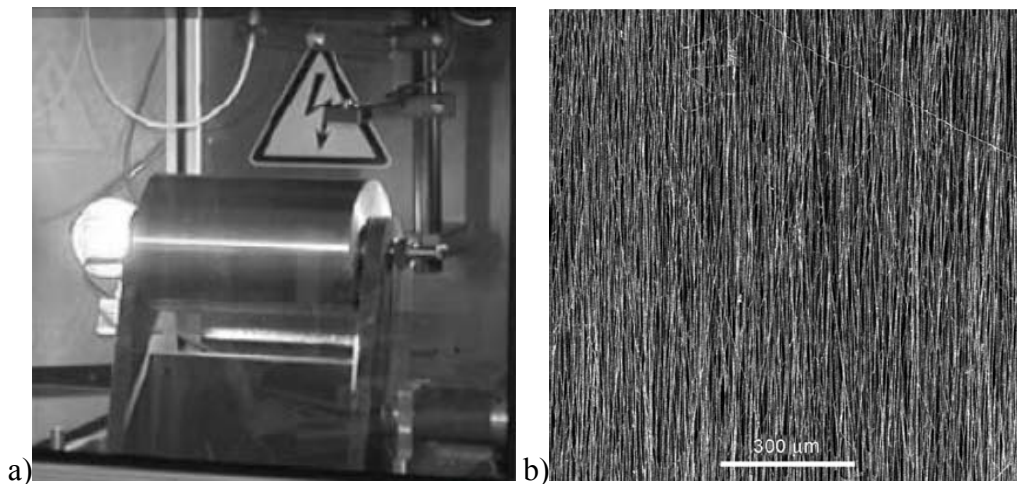


Abbildung 2.8: a) Apparatur zum *Coaxial-Elektrospinnen*, schematisch und konstruiert [64].
b) Schematische Darstellung des *TUFT*-Prozesses zur Herstellung von Nanoröhren auf Basis von elektrogesponnenen Fasern als Template [63]. Entfernt man den Faserkern nicht, so erhält man eine sogenannte *core-shell* Struktur.

Die bisher angeführten Verfahren führen üblicherweise zur Abscheidung einer ungeordneten Fasermatte. Die Fasern sind statistisch zufällig orientiert (siehe Abb. 2.2b). Es ist jedoch möglich durch einfache Veränderung des Kollektors eine Orientierung hervorzurufen. Die einfachste Orientierung ist die unidirektionale Anordnung der Fasern, durch die Verwendung eines schnell rotierenden Kollektors oder spezieller Elektrodengeometrien. (Abb. 2.9).

² Weiterführende Literatur findet man in den Artikeln [54 – 60].



**Abbildung 2.9: a) Rotierende Trommel zur Herstellung von unidirektionalen Faser-Vliesen [65].
b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines orientierten unidirektionalen Faser-Vlieses [27].**

Mittlerweile ist es außerdem möglich, durch Elektrospinnen auch hochpräzise orientierte Strukturen abzulegen. Dieses *Hochpräzisions-Elektrospinnen* – oder auch *High Precision Deposition Electrospinning (HPDE)* – findet seine Anfänge in den Arbeiten von Sun et al. und wurde in späteren Arbeiten so verfeinert, dass es als Schreibverfahren genutzt werden kann [2, 66, 67].

Mittlerweile gibt es neben Laboranlagen für Elektrospinnen eine Vielzahl an Spinnanlagen im industriellen Maßstab. Diese Anlagen werden in manchen Bereichen bereits großtechnisch zur Herstellung von Nanofasern genutzt, weshalb frühere Probleme des Up-Scaling dieses Verfahrens überholt sind. Bekannte großtechnische Spinnanlagen gibt es in einigen Unternehmen wie Donaldson, Freudenberg und wie oben beschrieben in der ehemaligen Sowjetunion [68, 69]. Des Weiteren nutzen mittlerweile einige akademische Einrichtungen großtechnische Elektrospinnanlagen für ihre Zwecke [70]. Außerdem haben sich in den letzten Jahren diverse Firmen auf die Produktion solcher Anlagen spezialisiert, wie z. B. die Firma Elmarco [71].

Der Aufbau einer Spinnapparatur für die Massenproduktion weicht aus praktischen Gründen von üblichen Laboranlagen ab. Gängige Prinzipien nutzen eine Variation der Spinnrichtung „von unten nach oben“ und der Elektrodengeometrie. Das Spritzensystem wird üblicherweise verworfen. Als Elektroden dienen häufig Walzen, Räder oder Abweichungen davon.

Fasermorphologien

Eine Besonderheit des Elektrospinsins ist die enorme Vielfalt an Fasermorphologien. Diese hängt stark von den einstellbaren Parametern ab, die oben beschrieben wurden. Durch die gezielte Generierung bestimmter Morphologien lassen sich geeignete Faserstrukturen für eine Fülle an Anwendungen herstellen.

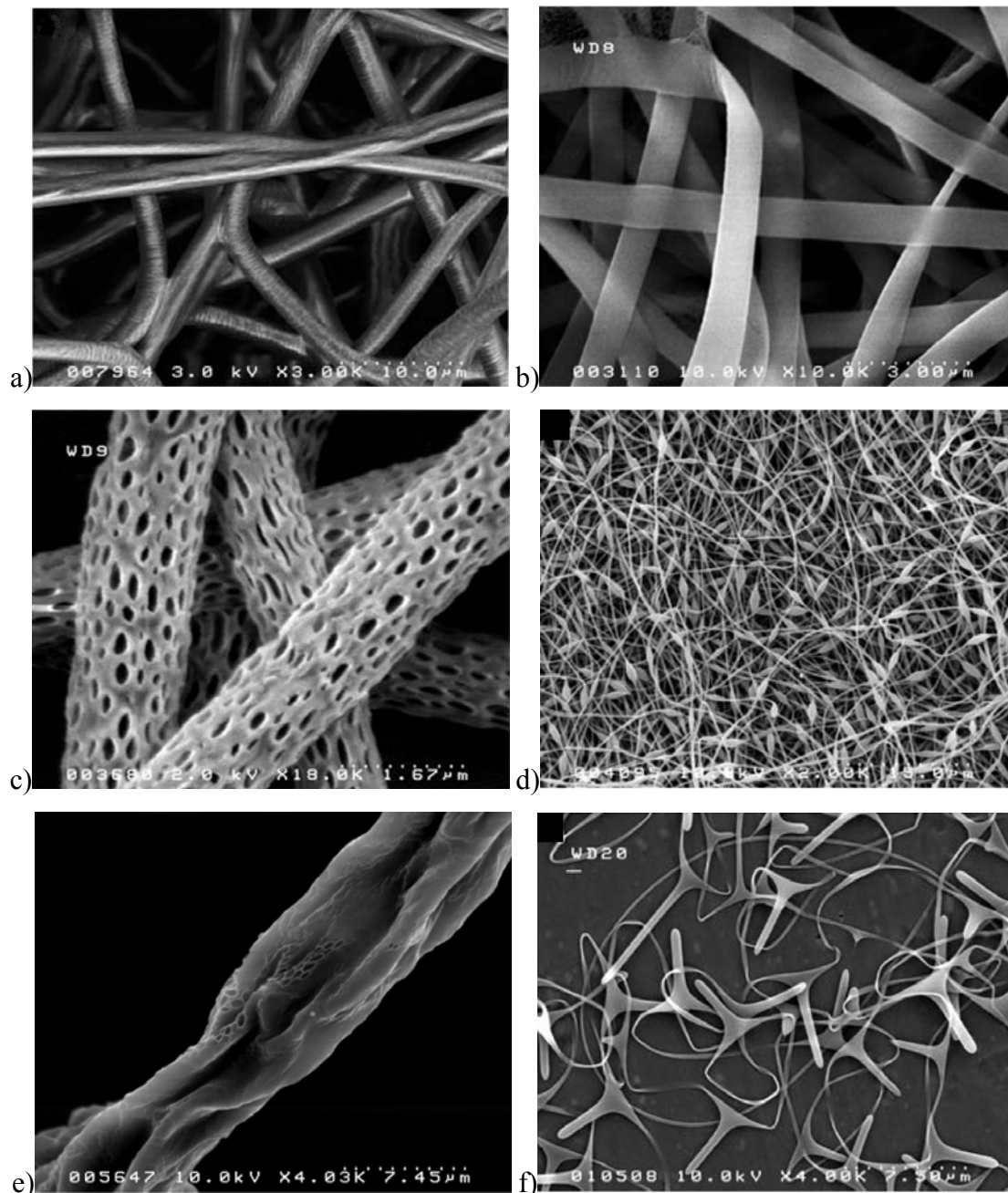


Abbildung 2.10: Verschiedene Morphologien von elektrogesponnenen Fasern [45, 72]. Je nach Wahl des Polymers und der einstellbaren Parameter sind a) runde Fasern, b) Bänder, c) poröse Strukturen, d) Fasern mit Verdickungen, e) kollabierte Strukturen und f) verzweigte Fasern (hier: Stacheldrahtstrukturen) zugänglich.

In Abbildung 2.10 ist eine Auswahl an bekannten Fasermorphologien aufgereiht. Man erkennt deutlich die Unterschiede zwischen den Strukturen. Der „Idealfall“ einer elektrogesponnenen Faser ist die zylindrische Form (Abb. 2.10a). Davon abweichend lassen sich aber auch Bänder (*ribbons*), poröse Fasern, Fasern mit Verdickungen (*beads*), kollabierte Fasern und Stacheldrahtstrukturen (*barbed nanowires*) herstellen (Abb. 2.10b-f).

Im Folgenden werden die Strukturbildungsprozesse und die relevanten Parameter kurz vorgestellt. Strukturen, die in dieser Arbeit zum Tragen kommen, werden genauer hervorgehoben.

Beads

Eine häufig auftretende Veränderung der idealen Fasermorphologie ist die Erscheinung von Verdickungen, sog. *beads*. Diese resultieren aus unterschiedlichen Instabilitäten. Zum einen kann die oben erwähnte *Rayleigh-Instabilität* eine Rolle spielen, da sie zu Tropfenbildung führt [73]. In viskoelastischen Materialien wie Polymerlösungen treten allerdings gegenläufige Kräfte auf, die einen vollständigen Zerfall zu Tropfen verhindern. Aufgrund der geringen Zeitspanne des Spinnprozesses und der Solidifizierung der Fasern kann die *Rayleigh-Instabilität* nicht vollständig auftreten, um den endgültigen Zerfall in Tropfen zu verursachen [74].

Die *Rayleigh-Instabilität* gilt unabhängig von elektrischen Ladungen. Bei angelegter Spannung verliert sie mit zunehmendem elektrischen Feld an Bedeutung. Für den Elektrospinnprozess ist die Feldstärke so hoch, dass der Einfluss der *Rayleigh-Instabilität* vernachlässigbar wird, während die *conducting modes* an Bedeutung gewinnen. Von ihnen ist die *axisymmetrische* Instabilität die entscheidende für die *bead*-Bildung. Aufgrund von Ladungsdichteverteilungen und Undulationen des Polymerstrahls tritt sie auf und kann neben der Streckung des *jets* zur Bildung von Verdickungen führen (Abb. 2.6a) [40 – 42].

Beads treten nicht automatisch auf, sondern sind abhängig von verschiedenen Parametern. Anhand der Berechnungen von Zuo et al. und Hohman et al. lässt sich kurz zusammenfassen, dass *bead*-Bildung begünstigt wird, wenn Leitfähigkeit, Spannung oder Viskosität verringert werden [40 – 43, 75]. Die Flussrate und der Elektrodenabstand zeigen einen entgegengesetzten Effekt. Verringert man diese Parameter, so entstehen weniger oder keine *beads*. Von den genannten Parametern wird der Leitfähigkeit der größte Einfluss auf den Prozess zugeschrieben.

Poröse Fasern

Zu porösen Strukturen soll nur kurz eine Einführung gegeben werden. Poröse Fasern (siehe Abb. 2.10c) lassen sich auf unterschiedliche Weise erzeugen. Zum einen kann durch das Verspinnen eines Polymerblends eine solche Struktur erhalten werden. Dies geschieht durch spontane Phasenseparation während des Spinnprozesses oder durch das gezielte Herauslösen einer Komponente im Anschluss [76, 77].

Zum anderen kann die poröse Struktur auch aufgrund der Spinnparameter eingestellt werden, ohne dass ein Blend benötigt wird. Der Mechanismus der Porenbildung in einem solchen System ist noch nicht eindeutig geklärt. Es gibt bisher zwei Erklärungsansätze, das Modell der *breath figures* [21, 78, 79] und die *Phasenseparation* [21, 80]. Das Modell der *breath figures* nimmt an, dass abhängig von der Luftfeuchtigkeit Wassertröpfchen auf der Faser kondensieren und dabei kleine Vertiefungen hinterlassen. Durch häufige Wiederholungen dieses Kondensationsprozesses entstehen große Poren auf der Faser. Bei der *Phasenseparation* nimmt man an, dass Diffusion von Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel aus der Umgebung zu einer Instabilität im *jet* führt und schließlich in einer phasenseparierten porösen Faserstruktur resultiert. In vielen Fällen kann nur eine Kombination beider Mechanismen die Porenbildung erklären.

Bänder und kollabierte Fasern

Wie in Abbildung 2.10b angegeben, können Fasern auch die Form von Bändern annehmen. Zu solchen Bänderstrukturen gibt es bereits viele Veröffentlichungen, da sie bei unterschiedlichen Polymeren auftreten können [79, 81 – 83]. Der Mechanismus ist nicht vollständig geklärt. Ein Erklärungsmodell wurde von Koombhongse et al. vorgestellt (Abb. 2.11). Sie vermuten eine Solidifizierung des Polymers während des Spinnprozesses, gefolgt vom Zusammenfall der Faser.

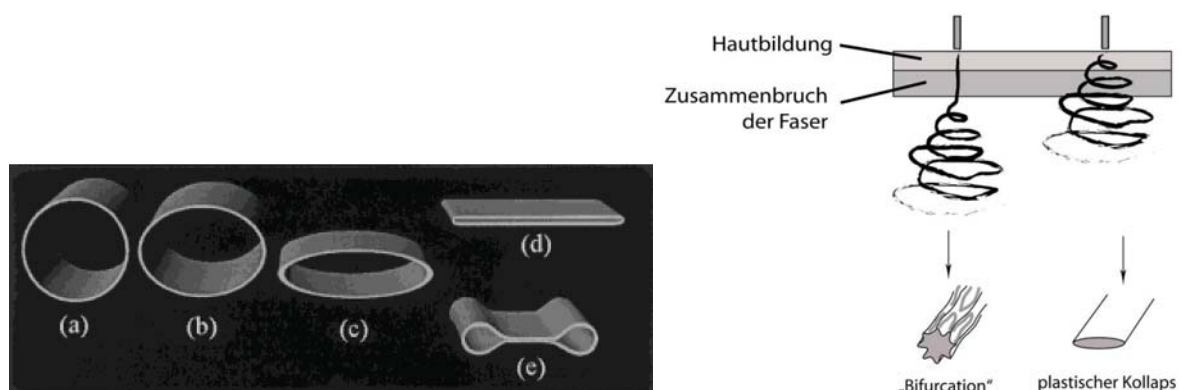


Abbildung 2.11: Links: vorgestellter Mechanismus der Bänderentstehung [83]. a)-c) nach Ausbildung einer festen Polymerhaut kollabiert die Struktur und bildet d) flache Bänder oder e) Bänder mit seitlichen Verdickungen. Rechts: Modell zur Erklärung von kollabierten Faserstrukturen [72].

Der Mechanismus beginnt mit der Ausbildung einer dünnen Polymerhaut auf der Oberfläche der Faser. Dieser Prozess ist begünstigt durch die rapide Verdampfung des Lösungsmittels und die Verdunstungskälte aufgrund der großen spezifischen Oberfläche des *jets*. Man erhält eine feste Polymerschale mit einem Flüssigkeitskern aus Polymerlösung. Durch die anschließende Verdampfung des Lösungsmittels aus dem Kern entstehen Hohlräume und Unterdruck. Der Umgebungsdruck und die Wechselwirkung der Polymerschale führen zu einem Kollabieren der Faser (Abb. 2.11a-c links). Als Resultat erhält man schließlich Bänderstrukturen, welche als flache Bänder (Abb. 2.11d links) oder auch als Bänder mit seitlichen Verdickungen vorkommen können (Abb. 2.11e links). Diese Verdickungen entstehen vermutlich aufgrund der mechanischen Eigenschaften und elektrostatischer Abstoßung der Schale in diesem Bereich. Ob diese Verdickungen hohl sind oder mit Polymer gefüllt, ist bislang noch nicht untersucht worden.

Zusätzlich zu diesen Bänderstrukturen kann es auch zu einem unvollständigen Kollaps der Fasern kommen (Abb. 2.10e). Dies wurde in den Arbeiten von von Bistram genauer untersucht [72]. Er schlägt ein Modell vor, das auf Untersuchungen von Blachut et al. beruht. Dieses beschäftigte sich mit dem mechanisch verursachten Kollabieren von Toroiden [84].

Von Bistram unterbreitet einen Ansatz, der das Zusammenfallen von elektrogesponnenen Fasern abhängig von ihrer *bending instability* betrachtet. Er nimmt an, dass ein frühes Eintreten zu flachen Bändern führt, während eine spät einsetzende *bending instability* zu teilweise kollabierten Fasern führt, da bereits eine Polymerhaut gebildet wurde, die dem Kollaps entgegenwirkt. Daher kann die Faser nicht vollständig zusammenfallen. Es kommt stattdessen zu einem lokal begrenzten Kollaps (*bifurcation*), wie in Abbildung 2.11 rechts erkennbar.

Neben den hier genannten Strukturen gibt es noch eine Vielzahl anderer zugänglicher Morphologien, wie z. B. ultrafeine Netzwerke aus Nanofasern auf den Faser-Vliesen, stark verzweigte Fasern oder Faserverschmelzungen. Verschmelzungen von Fasern treten unter anderem bei sehr hohen Flussraten oder geringen Elektrodenabständen auf, da hier das Lösungsmittel nicht ausreichend verdampft, um eine rechtzeitige Solidifizierung der Fasern zu gewährleisten. Weitere Ursachen für diese sogenannte Koaleszenz sind Temperaturerhöhungen und -erniedrigungen. Aus Gründen der Übersicht sollen diese Strukturen und Einflüsse hier nicht genauer beschrieben werden.³

³ Für einen genaueren Überblick in elektrogesponnenen Strukturen kann die bereits erwähnte Literatur zu Rate gezogen werden [18, 23 -27 ,45].

Da in dieser Arbeit die Untersuchung der makroskopischen Eigenschaften verschiedener Faserarchitekturen stattfindet, sollen im folgenden Kapitel die theoretischen Grundlagen zu Faser-Vliesen dargestellt werden. Dabei sind Faserdicke, Faserorientierung und Beschichtungsmethoden, wie sie hier angeführt wurden von entscheidender Bedeutung.

2.2 Theoretische Berechnungen zu Eigenschaften poröser Faserstrukturen

Fasern und Faser-Vliese aus polymeren Materialien sind entscheidende Komponenten in einer Vielzahl verschiedener Einsatzgebiete. Dazu zählt nicht nur die in Kapitel 2.3 genannte Filtration, sondern auch eine Fülle anderer Anwendungen aus unterschiedlichen technischen und wissenschaftlichen Bereichen.

Dabei stellen neben den Eigenschaften der Fasern gerade die Eigenschaften des gesamten Vlieses ein wesentliches Kriterium für effiziente Einsatzmöglichkeiten der Faserstruktur dar. Zu diesen Eigenschaften gehören Porenstruktur, Oberfläche, Porosität und Permeation. So ist es gerade für die Anwendung als Filter wichtig, eine hohe Permeation der Flüssigkeit bzw. des Gases zu ermöglichen aber zeitgleich eine effiziente Filtration von Partikeln zu gewähren. Ähnliche Charakteristika sind von Nöten, wenn man die Anwendung von Fasermaterial (speziell Nanofasern) in den *Life Sciences* betrachtet. Hier werden an Fasermatrizes für das *Tissue Engineering* ähnliche Anforderungen gestellt. Eine hohe Permeation für Zellen und Nährstoffe muss gewährt werden, wohingegen die Struktur möglichst das menschliche Gewebe nachempfinden und hohe Stabilität und Haftung für Zellen aufweisen soll [85].

Betrachtet man weitere Anwendungsgebiete, die es für Faser-Vliese – und im Kontext dieser Arbeit Nanofaser-Vliese – gibt, so ist offensichtlich, dass die makroskopischen Eigenschaften der Vliese eine entscheidende Rolle für die Effektivität der Materialien spielen.

Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, Vorhersagen über die Eigenschaften solcher poröser Materialien treffen zu können. Dadurch können zeit- und arbeitssparend neue Strukturen entwickelt werden, die den gestellten Anforderungen entsprechen.

Tomadakis et al. untersuchen in ihren Arbeiten durch mathematische Berechnungen und Simulationen die Zusammenhänge der wichtigsten Transporteigenschaften durch poröse Materialien. Sie konstruieren anhand von Monte Carlo Simulationen unterschiedliche Faserstrukturen und vergleichen die Ergebnisse mit Experimenten an bekannten Faser-Vliesen. Allerdings werden von ihnen bislang keine elektrogesponnene Nanofasern untersucht.

In den folgenden Kapiteln sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten dargestellt. Inwiefern sie anwendbar auf elektrogesponnene Nanofaser-Vliese sind, ist Gegenstand von Kapitel 3 dieser Arbeit.

2.2.1 Monte Carlo Simulationen der Vliesarchitektur

Mathematische Berechnungen und Simulationen von zufällig angeordneten Faser-Vliesen werden mittels Monte Carlo Simulationen durchgeführt. Dabei werden lineare, gleichmäßig runde Fasersegmente mit gegebenem einheitlichen (unimodalen) Faserradius innerhalb einer Elementarzelle abgeschieden. Die Abscheidung der Fasern erfolgt nacheinander und ihre Orientierung im Raum wird variiert, so dass man schließlich zwischen drei verschiedenen Vliesarchitekturen unterscheiden kann [86, 87]. Zum eine kann eine planar anisotrope Struktur generiert werden, in der sämtliche Faserachsen parallel zueinander angeordnet sind (Abb. 2.12 1-D). Eine solche Struktur weist unterschiedliche Eigenschaften auf, je nachdem ob eine Betrachtung parallel oder orthogonal zur Faserachse erfolgt. Eine weitere Abscheidungsmöglichkeit der Fasern ist die in Abbildung 2.12 2-D gezeigte Struktur. Hierbei werden die Fasern Schicht für Schicht planar unorientiert abgelegt. Dadurch entsteht eine planar isotrope Struktur, die jedoch orthogonal zu Faserebene andere Eigenschaften aufweist. Eine dritte Vliesarchitektur stellt die dreidimensional isotrope Anordnung der Fasern dar. Dabei werden alle Fasern zufällig im Raum angeordnet und es gibt keine Vorzugsrichtung. (Abb. 2.12 3-D)

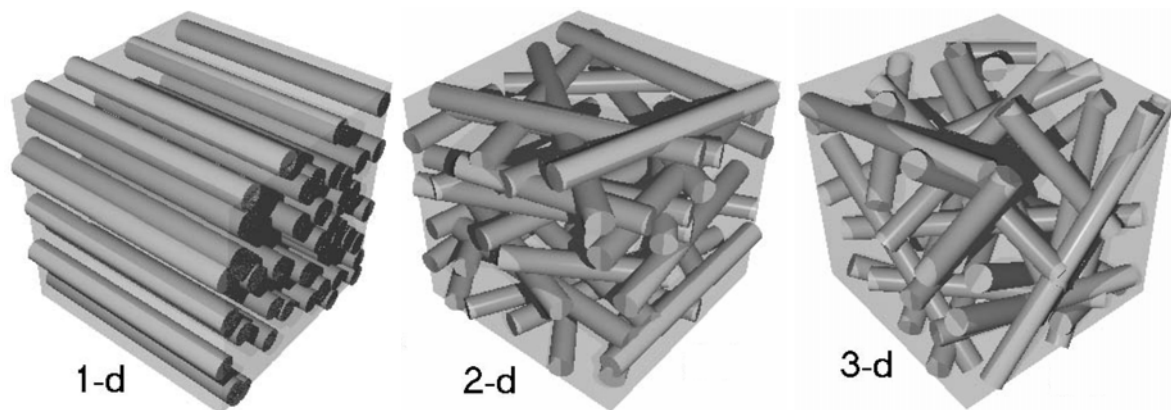


Abbildung 2.12: Computersimulation der Faserverteilung für verschiedene Faserorientierungen [87]. Die Fasern sind unidirektional parallel (1-D), in parallelen Ebenen unorientiert (2-D), und in allen drei Raumrichtungen isotrop (3-D) verteilt.

Es ist zu erwarten, dass die Einflüsse auf *Porendurchmesser*, *Permeabilität*, *innere Oberfläche* und *Porosität* stark von den drei genannten Typen von Vliesarchitekturen abhängen. Des Weiteren muss die Anisotropie der Vliese berücksichtigt werden.

In den Monte Carlo Simulationen spielen neben der Anordnung der Fasern noch weitere Größen eine entscheidende Rolle, z. B. der Einfluss des Faserradius r oder der Porosität

(porosity) ε . Letztgenannte Größe kann experimentell aus den Volumina der Fasern, der Poren und der gesamten Probe berechnet werden nach Gleichung 2.1.

$$\varepsilon = \frac{V_{Por}}{V_{Ges}} = \frac{V_{Ges} - V_{Faser}}{V_{Ges}} \quad 2.1$$

V_{Por} steht für das Porenvolumen der Probe, V_{Faser} ist das Volumen des faserbildenden Materials. Diese Volumina ergeben in der Summe das Gesamtvolumen V_{Ges} . Die Porosität ist definiert als das Verhältnis von Porenvolumen zu Gesamtvolumen.

In den Simulationen wird sie berechnet anhand der Anzahl der Fasersegmente pro Elementarzelle, respektive anhand des Verhältnisses aus Faserradius r und Kantenlänge a der Elementarzelle.

Ein weiterer Unterscheidungspunkt der Vliese stellt das Kriterium der Überlappung der Fasern dar. So sind durch die Monte Carlo Simulationen Faserstrukturen zugänglich bei denen die Fasern nicht überlappen (*nonoverlapping*), frei überlappen (*fully overlapping*) oder aber partiell überlappen (*partially overlapping*) [86]. In Vliesen mit nicht überlappenden Fasern gibt es kein Faservolumen, das Bestandteil von zwei oder mehr Fasern ist. Abgeschiedene Fasern treten maximal durch Berührungspunkte in Kontakt. Der Abstand zweier Faserachsen ist daher mindestens doppelt so groß wie der Faserradius (Abb. 2.13a). Für frei überlappende Fasern gilt dieses Kriterium nicht. Hier können Fasern ineinander ragen und Faservolumina Bestandteil mehrerer Fasern sein (Abb. 2.13b). Die dritte Überlappungsart stellt die partielle dar. Bei ihr geht man von dem Grundgerüst eines nicht überlappenden Faser-Vlieses aus. Dieses wird anschließend behandelt (z. B. durch *chemical vapor deposition* wie im *TUFT*-Prozess), so dass sich auf der Faseroberfläche eine Schicht bildet, die einen neuen effektiven Radius der Fasern ergibt. Durch die Beschichtung entstehen teilweise zwischen den Fasern Überlappungen (Abb. 2.13c).

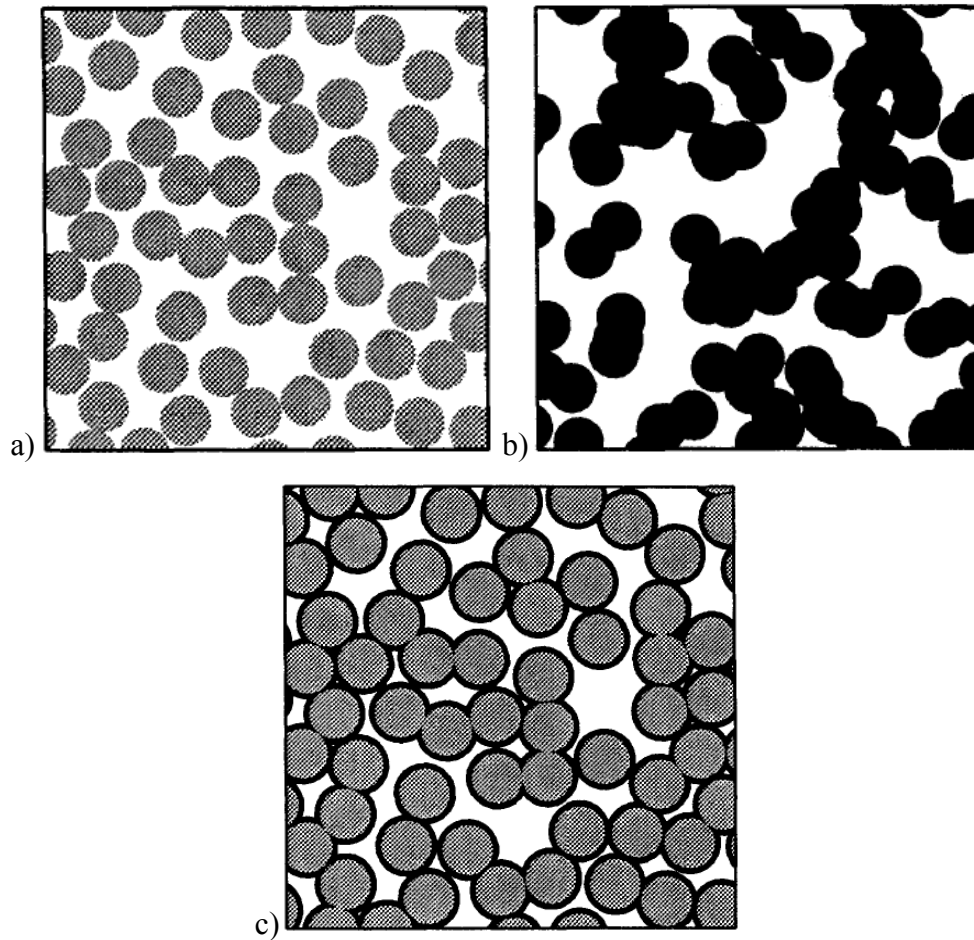


Abbildung 2.13: Querschnittsfläche durch simulierte Faser-Vliese mit unidirektional angeordneten Fasern [86]. Die Fasern liegen a) nicht überlappend, b) frei überlappend und c) partiell überlappend vor. Die Kernporosität beträgt in allen drei Fällen $\varepsilon = 0,45$. Struktur c) erhält man aus a), indem man den Faserradius nachträglich um 25% vergrößert. Die Porosität verringert sich dadurch auf $\varepsilon = 0,21$.

Anhand der Fülle an Unterscheidungskriterien und Eigenschaften ist ein einfacher Überblick über die experimentellen und analytischen Ergebnisse nicht möglich. Deshalb werden die wichtigsten Erkenntnisse der Monte Carlo Simulationen in den folgenden Kapiteln strukturiert dargestellt. Dabei werden zur Unterteilung der Ergebnisse die Überlappungscharakteristika herangezogen, da diese in den Ergebnissen dieser Arbeit ebenso betrachtet werden.

2.2.1.1 Makroskopische Eigenschaften frei überlappender Faserstrukturen

Für frei überlappende Fasernstrukturen gibt es ebenso wie für nicht und partiell überlappende drei verschiedene Möglichkeiten der Anordnung der Fasern in der Elementarzelle, 1-D, 2-D und 3-D. Simulationen zu solchen 1-D Strukturen können in der Abbildung 2.13b gefunden werden. Ein Beispiel für die Querschnittsfläche einer dreidimensionalen Struktur von frei überlappenden Fasern ist in Abb. 2.14 gezeigt. Es ist deutlich die Überlagerung der Fasern zu erkennen, ebenso wie die elliptische Form der Faserquerschnitte aufgrund der dreidimensionalen räumlichen Anordnung.

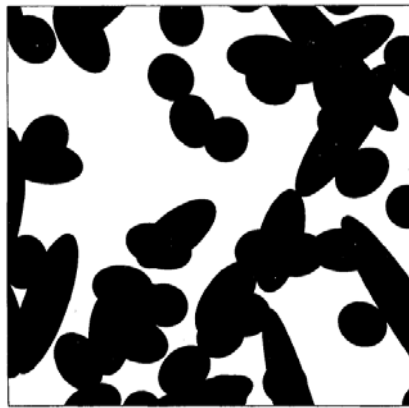


Abbildung 2.14: Querschnittsfläche durch ein simuliertes Faser-Vlies mit dreidimensional isotrop angeordneten Fasern [88]. Die Fasern liegen frei überlappend vor. Die Kernporosität beträgt $\varepsilon = 0,5$.

Für frei überlappende Faserstrukturen liefern Monte Carlo Simulationen von Tomadakis et al. wichtige Ergebnisse und Zusammenhänge zwischen Parametern wie z. B. Porengröße, Porosität, innerer Oberfläche und Permeabilität [87 – 90].

Mittlerer Porendurchmesser \bar{d}

Anhand der Monte Carlo Simulationen lassen sich Aussagen über die Porendurchmesser in Faserstrukturen treffen. Dabei werden Porosität ε , Faserradius r und Art der Faserabscheidung (1-D, 2-D, 3-D) berücksichtigt.

In den Simulationen wird allerdings nicht konkret der Porendurchmesser betrachtet sondern die sogenannte *mean interception length* \bar{d} . Dabei handelt es sich um den Abstand zwischen zwei Fasern, in dem man ein entsprechend langes lineares Segment anbringen könnte, so dass es beide Fasern berühren würde aber sonst keine weiteren. Bringt man nun in diesem Bereich der Probe weitere solcher Segmente an, die in Position und Orientierung variieren, so erhält man schließlich aus den gemittelten Werten eine Angabe über die *mean interception length*.

Diese Werte können in guter Näherung als Größenangabe für den mittleren Durchmesser dreidimensionaler Porenstrukturen interpretiert werden.

Für frei überlappende Fasern ergeben die Berechnungen von Tomadakis et al. folgenden Zusammenhang zwischen *mean interception length* \bar{d} (im Folgenden nur noch Porendurchmesser \bar{d}), Faserradius r , Porosität ε und innerer Oberfläche S .

$$\frac{\bar{d}}{r} = \frac{4\varepsilon}{Sr} = \frac{-2}{\ln \varepsilon} \quad 2.2$$

Anhand von Gleichung 2.2 ist zu erkennen, dass der Porendurchmesser mit steigendem Faserradius linear zunimmt. Ein weiteres entscheidendes Ergebnis ist, dass sich der Porendurchmesser antiproportional zum Logarithmus der Porosität verhält. Dies bedeutet, dass anhand der Simulationen für frei überlappende Fasern die Porengröße mit steigendem Faserradius ebenso wie mit steigender Porosität zunimmt (da $\varepsilon < 1$). Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abb. 2.15 graphisch dargestellt. Um eine Unabhängigkeit von der Größenordnung der Faserradien zu erhalten, ist auf der Ordinate der Porendurchmesser dividiert durch den Faserradius aufgetragen, was zu einer dimensionslosen (reduzierten) Darstellung führt.

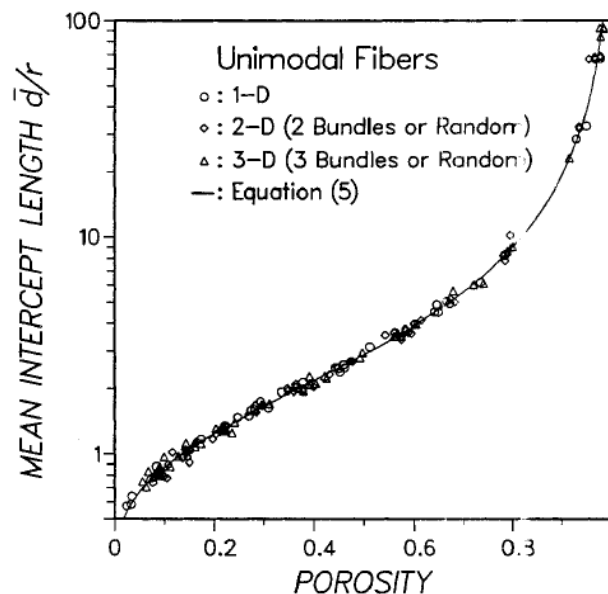


Abbildung 2.15: Computersimulationen des mittleren Porendurchmessers (*mean interception length*) \bar{d} in frei überlappenden Faser-Vliesen mit unterschiedlicher Faserorientierung [88]. Der Porendurchmesser ist

nach Gleichung 2.2 aufgetragen in reduzierter Form $\frac{\bar{d}}{r}$ gegen die Porosität ε . Es ist keine Abhängigkeit der Porengröße von der Faserorientierung erkennbar.

Man erkennt deutlich den Anstieg des Verhältnisses $\frac{\bar{d}}{r}$ mit zunehmender Porosität. Gerade bei sehr hohen Porositäten ($\varepsilon > 0,8$) ist eine deutliche Zunahme des Porendurchmessers festzustellen. Eine weitere wichtige Erkenntnis dieser Simulation ist die Tatsache, dass die Gleichung und die Simulationsergebnisse unabhängig von der Anordnung der Fasern in der Elementarzelle sind. Die Aussagen gelten sowohl für 1-D als auch für 2-D oder 3-D Strukturen aus frei überlappenden Fasern.

Innere Oberfläche S

Betrachtet man die innere Oberfläche (*surface area*) S der Faser-Vliese, so ergeben die Monte Carlo Simulationen ebenfalls gute Übereinstimmungen mit den theoretischen Erwartungen. Anhand von Gleichung 2.3 lässt sich ein klarer Zusammenhang zwischen Oberfläche, Porosität, Faserradius und Porengröße erkennen.

$$Sr = \frac{4\varepsilon r}{\bar{d}} = -2\varepsilon \ln \varepsilon \quad 2.3$$

Die innere Oberfläche ist dabei als Oberfläche pro Gesamtvolumen der Elementarzelle angegeben. Man erkennt anhand von Gleichung 2.3, dass die Oberfläche sich antiproportional zum Faserradius verhält. Des Weiteren erkennt man einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen innerer Oberfläche und Porosität. Das Resultat dieses Zusammenhangs für die innere Oberfläche ist anhand der graphischen Darstellung von Gleichung 2.3 und den entsprechenden Monte Carlo Simulationen erkennbar (Abb. 2.16). Hierbei ist wieder die reduzierte Darstellung der inneren Oberfläche gewählt worden, um den Ausdruck dimensionslos und damit unabhängig von Größenordnungen zu formulieren.

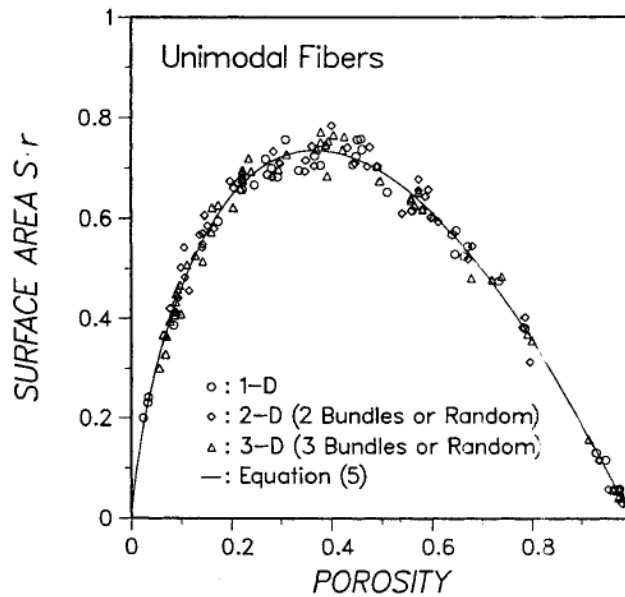


Abbildung 2.16: Computersimulationen der inneren Oberfläche (*surface area*) S in frei überlappenden Faser-Vliesen mit unterschiedlicher Faserorientierung [88]. Die innere Oberfläche ist nach Gleichung 2.3 aufgetragen in reduzierter Form $S \cdot r$ gegen die Porosität ε . Es ist keine Abhängigkeit der Porengröße von der Faserorientierung erkennbar.

Es ist deutlich ein Maximum der inneren Oberfläche bei gegebenem Faserradius zu erkennen. Dieses Maximum liegt bei einer Porosität von ungefähr 0,4. Diese Zusammenhänge lassen erkennen, dass bei sehr hohen und sehr niedrigen Porositäten eine geringe innere Oberfläche vorliegt. Bei erstem Fall liegt dies an der geringen Faserdichte in der Elementarzelle. Für eine zunehmende Porosität verringert sich die Anzahl der Fasern immer weiter, bis schließlich für eine Porosität von eins keine Fasern und somit keine innere Oberfläche mehr vorhanden ist. Bei Letzterem verringert sich die innere Oberfläche, weil bei frei überlappenden Fasern immer mehr freies Volumen durch Faservolumen ausgetauscht wird. Sinkt die Porosität gegen null, so verringern sich auch Kavitäten innerhalb der Elementarzelle, bis schließlich sämtliches Volumen von Fasern eingenommen wird, so dass die komplette Elementarzelle ausgefüllt ist.

Hervorzuheben ist bei diesen Ergebnissen, dass auch für die innere Oberfläche gilt, dass die Resultate der Simulation und Theorie nicht von der Anordnung der Fasern abhängt sondern für 1-D, 2-D und 3-D Strukturen Gültigkeit besitzt.

Effektive Porosität ε_{eff}

Obwohl die Struktur der Faser-Vliese für den mittleren Porendurchmesser und die innere Oberfläche keine Auswirkung hat, sind doch einige entscheidende Unterschiede festzustellen. Einen dieser Unterschiede bildet die effektive Porosität (*accessible porosity*) ε_{eff} . Anhand von ihr lässt sich deutlich erkennen, dass die Zugänglichkeit des Faser-Vlieses stark davon

abhängt, ob es sich um eine anisotrope oder isotrope Anordnung handelt. Dabei spielt eine große Rolle für die Bestimmung von ε_{eff} , ob die Zugänglichkeit (für Teilchentransport) parallel zur Faserachse oder Faserebene erfolgen soll oder orthogonal dazu. Die Ergebnisse dieser Betrachtungen sind in Abb. 2.17 dargestellt.

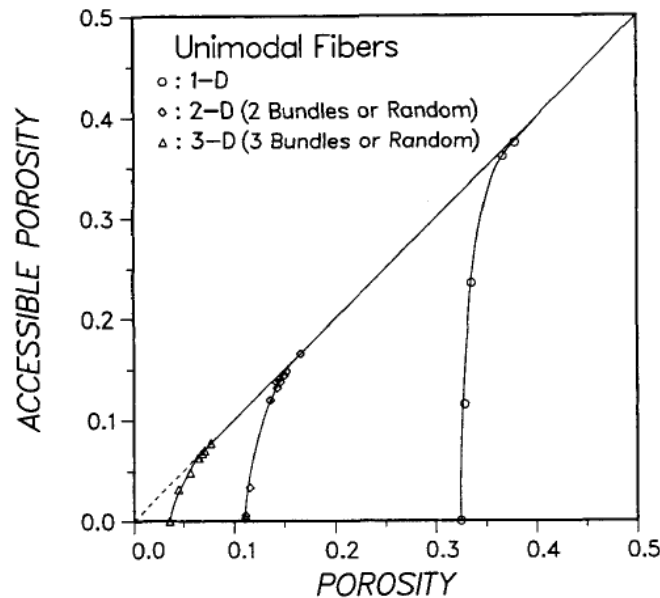


Abbildung 2.17: Computersimulationen der effektiven Porosität (*accessible porosity*) ε_{eff} in frei überlappenden Faser-Vliesen mit unterschiedlicher Faserorientierung [88]. Die effektive Porosität ist aufgetragen gegen die Porosität ε . Es ist eine deutliche Abhängigkeit der effektiven Porosität von der Faserorientierung erkennbar.

Für diese Darstellung wurde die Zugänglichkeit der 1-D Struktur nur orthogonal zur Faserorientierung gewählt. Anhand des Graphen lässt sich gut erkennen, dass die Zugänglichkeit zu Poren bei eindimensionalen Faserstrukturen (orthogonal zur Faserachse) mit Abstand am geringsten ist. Es lässt sich eine *Durchflussgrenzporosität* ε_p von 0,33 feststellen. Ist der Wert der Porosität 0,33 oder niedriger, so sind keine Poren mehr zugänglich für den Teilchentransport durch die Elementarzelle. Für zweidimensionale Strukturen liegt dieser Wert deutlich niedriger, bei 0,11. Noch geringer ist der Wert für 3-D Strukturen. Hier gibt es erst ab einer sehr geringen Porosität von 0,037 eine Durchflussgrenze. Für die effektive Porosität parallel zu unidirektionalen Fasern gilt allerdings eine *Durchflussgrenzporosität* von $\varepsilon_p = 0$. Hier gibt es keine nicht zugänglichen Poren. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei geringen Porositäten die Faseranordnung eine große Rolle spielt. Sie zeigen auch, dass für höhere Porositäten von 0,4 oder mehr eine solche Orientierung keinen Einfluss mehr auf die effektive Porosität nimmt.

Permeabilität k

Eine weitere sehr wichtige Eigenschaft von Fasermatrizes für fast alle Anwendungen ist der Transport von Teilchen durch das Faser-Vlies. Dabei ist zwischen Transport von Gasen und Flüssigkeiten zu unterscheiden. Die Größen, die dafür von Wichtigkeit sind, sind der *viskose Materiefluss* $u_c(z)$, beziehungsweise der Permeabilitätskoeffizient (kurz: Permeabilität) k . Diese Parameter stehen in Zusammenhang über das Gesetz von *Darcy* (Gleichung 2.4). μ ist die Viskosität und $\nabla p(z)$ der Druckgradient in Z-Richtung.

$$u_c(z) = -\frac{k}{\mu} \nabla p(z) \quad 2.4$$

In der Arbeit von Tomadakis et al. werden zur Bestimmung der Permeabilitäten verschiedene Vliesstrukturen untersucht [87]. Dabei werden zur Analyse Monte Carlo Simulationen mit verschiedenen experimentellen und theoretischen Ergebnissen verglichen. Eine gute theoretische Betrachtung der viskosen Transporteigenschaften stellt die von Johnson et al. entwickelte Methode dar [91]. Diese nutzt die Vergleichsmöglichkeit von Prinzipien der elektrischen Leitfähigkeit (*Λ -Methode*), um Vorhersagen für die viskose Permeation durch poröse Strukturen zu treffen. Dabei erhält man für die Permeabilität k folgende mathematische Gleichung 2.5, die zur Vereinfachung, und um sie unabhängig von Größenordnungen zu erhalten, üblicherweise dimensionslos dargestellt ist.

$$\frac{k}{r^2} = \frac{\varepsilon}{8 \ln^2 \varepsilon} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_p)^{\alpha+2}}{(1 - \varepsilon_p)^\alpha [(\alpha + 1) \cdot \varepsilon - \varepsilon_p]^2} \quad 2.5$$

Diese Gleichung kann für alle frei überlappenden Faserstrukturen angewendet werden. Dabei müssen lediglich anhand von Tabelle 2.1 die entsprechenden Werte für die *Durchflussgrenzporosität* ε_p und den *Korrelationsparameter* α für die jeweiligen Vliesarchitekturen eingesetzt werden.

Tabelle 2.1: Parameter zur Berechnung der Tortuositäten (hier nicht erklärt) und Permeabilitäten nach der Λ -Methode (Gleichung 2.5). Die Werte für ε_p und α gelten für frei überlappende Fasern mit verschiedenen Vliesarchitekturen [87].

| Structure | Flow | ε_p | α |
|-----------|-------------------|-----------------|----------|
| 1-d | to fibers | 0 | 0 |
| | ⊥ to fibers | 0.33 | 0.707 |
| 2-d | to fiber planes | 0.11 | 0.521 |
| | ⊥ to fiber planes | 0.11 | 0.785 |
| 3-d | All directions | 0.037 | 0.661 |

In Gleichung 2.5 ist evident, dass der Permeabilitätskoeffizient k sich proportional zum Quadrat des Faserradius verhält. Des Weiteren ist eine starke, nichtlineare Abhängigkeit von der Porosität festzustellen. Auffällig ist, dass die Permeabilität mit steigender Porosität deutlich zunimmt. Der dritte entscheidende Einfluss gründet auf der Architektur der Fasermatrix und der Vorzugsrichtung des Flusses bei anisotropen Faser-Vliesen. Dieser Einfluss ist in ε_p und α festgehalten.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Simulationen und Experimente mit der Theorie verglichen. Für die verschiedenen Vliesarchitekturen sind diese graphisch dargestellt in Abbildung 2.18. Für jede Struktur der Vliese und Vorzugsrichtung des Flusses ist eine separate Darstellung angegeben. Innerhalb der Graphen werden unterschiedliche theoretische Betrachtungen zur Permeabilität gegenüber gestellt und mit Experimenten und Simulationen verglichen. Die Kurven a geben die hier Ergebnisse der hier besprochenen und verwendeten Methode von Johnson et al. wieder, welche eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Erwartungen und Experimenten liefert.

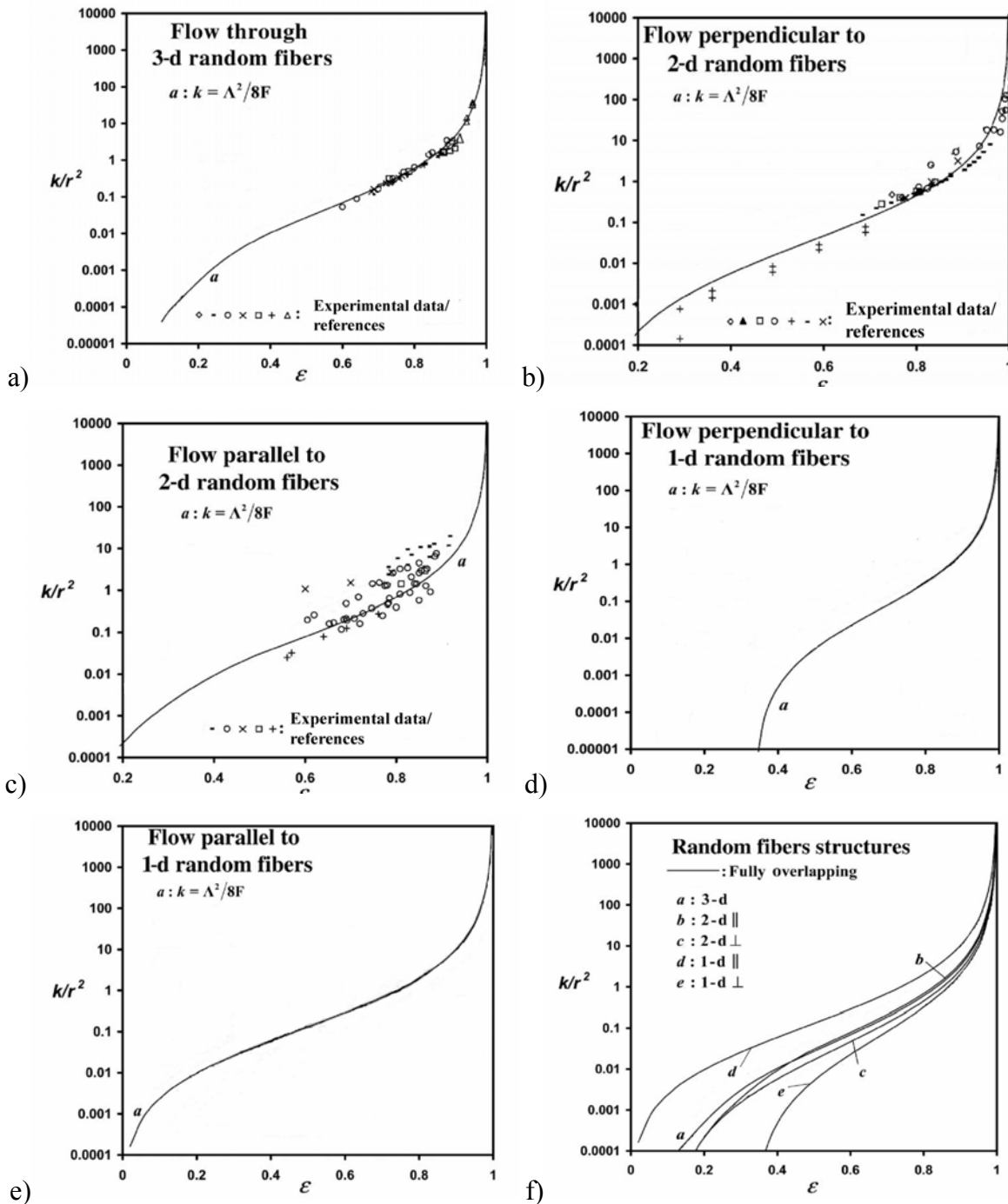


Abbildung 2.18: Computersimulationen der Permeabilität k in frei überlappenden Faser-Vliesen mit unterschiedlicher Faserorientierung und Flussrichtung. Die Permeabilität k ist nach Gleichung 2.5 und Tabelle 2.1 aufgetragen in reduzierter Form $\frac{k}{r^2}$ gegen die Porosität ε . Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Permeabilität von der Faserorientierung und von der Flussrichtung erkennbar. Die Simulationen werden verglichen mit experimentellen Ergebnissen. a) Fluss durch 3-D Faserstrukturen, b) Fluss orthogonal zu 2-D Faserstrukturen, c) Fluss parallel zu 2-D Faserstrukturen, d) Fluss orthogonal zu 1-D Faserstrukturen, e) Fluss parallel zu 1-D Faserstrukturen. In f) sind alle Graphen nach Gleichung 2.5 nochmals vergleichend zusammengefasst. Verändert nach [87].

Anhand der Abbildungen 2.18 lässt sich sagen, dass eine Erhöhung der Porosität bei gleichbleibendem Faserradius zu einer Erhöhung der Permeabilität führt. Besonders bedeutsam ist dies für sehr hohe Porositäten von 0,8 und mehr, einem Porositätsbereich der

für elektrogesponnene Nanofasern leicht zugänglich ist. Außerdem erkennt man die große Bedeutung der Vliesstruktur und der Vorzugsrichtung des Flusses.

All diese Erkenntnisse gelten für frei überlappende Faserstrukturen und bieten einen guten Einblick in die Zusammenhänge zwischen den wichtigsten Eigenschaften von Faser-Vliesen. Allerdings decken diese Grundlagen nicht die Eigenschaften und Zusammenhänge für nicht überlappende Fasern. Da diese jedoch für die Betrachtung elektrogesponnener Nanofasern unerlässlich sind, sollen sie im nächsten Kapitel beleuchtet werden.

2.2.1.2 Makroskopische Eigenschaften nicht überlappender Faserstrukturen

Nicht überlappende Faserstrukturen unterscheiden sich von den oben beschriebenen frei überlappenden dadurch, dass ihre Fasern sich niemals überschneiden. Es kommt höchstens zu Berührungen der Fasermantelflächen (Abb. 2.13a). Dies bedeutet auch, dass es bei nicht überlappenden Fasern andere Zusammenhänge zwischen Porosität, Faserradius und aller übrigen wichtigen Eigenschaften gibt.

Betrachtet man die Porosität solcher Faser-Vliese, so fällt auf, dass sich die Fasern nicht mehr so in der Elementarzelle verteilen können, dass die Porosität auf null absinkt. Vielmehr kann maximal eine hexagonal dichteste Packung von Zylindern erreicht werden, was eine Mindestporosität von 0,093 ergibt. Dies gilt speziell für 1-D Anordnungen nicht überlappender Fasern; für 2-D und 3-D sollte die Mindestporosität noch höher liegen.

Mittlerer Porendurchmesser \bar{d}

Tomadakis et al. ermitteln auch für nicht überlappende Faserstrukturen durch Monte Carlo Simulationen makroskopische Eigenschaften wie den mittleren Porendurchmesser. Allerdings führen sie ausschließlich Untersuchungen zu unidirektionalen Faser-Vliesen durch [87]. Für den mittleren Porendurchmesser von nicht überlappenden unidirektionalen Faser-Vliesen erhalten sie folgenden dimensionslosen Ausdruck, der sich für hohe Porositäten auch auf 2-D und 3-D Strukturen übertragen lassen sollte, so wie es bei frei überlappenden Fasern der Fall ist.

$$\frac{\bar{d}}{r} = \frac{4\varepsilon}{Sr} = \frac{2\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad 2.6$$

Aus Gleichung 2.6 kann klar abgeleitet werden, dass der mittlere Porendurchmesser – wie auch bei frei überlappenden Fasern – unmittelbar von Faserradius und der Porosität beeinflusst wird. Er steigt linear mit dem Faserradius an. Die Abhängigkeit von der Porosität ist nichtlinearer Natur. Man erkennt allerdings, dass mit zunehmender Porosität der mittlere Porendurchmesser zunimmt. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt für hohe Porositäten. Vergleicht man \bar{d} für frei und für nicht überlappende Fasern, so erkennt man, dass ein großer Unterschied bei niedrigeren Porositäten besteht (Abb. 2.19).

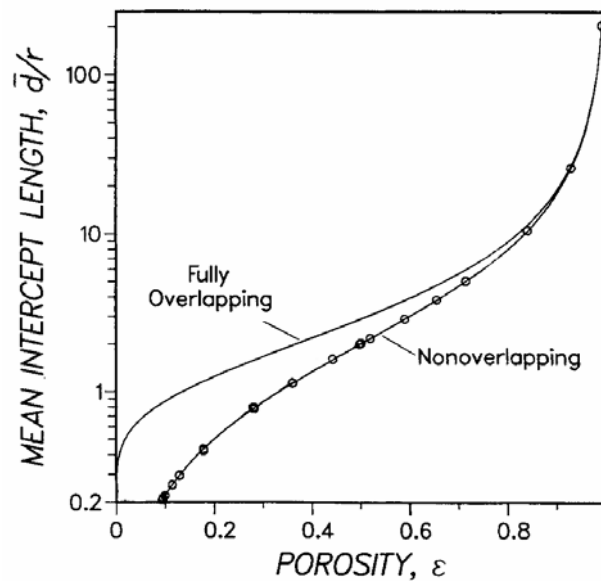


Abbildung 2.19: Computersimulationen des mittleren Porendurchmessers (*mean interception length*) \bar{d} in nicht überlappenden Faser-Vliesen mit unidirektionaler Faserorientierung. Der Porendurchmesser ist nach Gleichung 2.6 aufgetragen in reduzierter Form $\frac{\bar{d}}{r}$ gegen die Porosität ϵ . Für 2-D und 3-D Strukturen sollten näherungsweise die gleichen Zusammenhänge gelten. Zum Vergleich ist das Verhalten bei frei überlappenden Fasern aufgetragen. Verändert nach [86].

Hierbei ist auffällig, dass der mittlere Porendurchmesser für frei überlappende Fasern stets höher ist als für nicht überlappende. Mit zunehmender Porosität verringert sich dieser Unterschied, bis er ab einer Porosität von ungefähr 0,8 verschwindend gering ausfällt. Durch Elektrosinnen erhält man typischerweise nicht überlappende Fasern mit einer hohen Porosität. Für eine typische Porosität von 0,8 und einem Faserdurchmesser von 0,1 μm erhält man somit eine *mean interception length* von 0,4 μm . Nimmt man einen Faserdurchmesser von 1 μm , so erhöht sich der Porendurchmesser auf 4 μm .

Innere Oberfläche S

Für die innere Oberfläche gilt bei nicht überlappenden Fasern der einfache Zusammenhang zwischen Zylindermanteloberfläche und Zylindervolumen. Dadurch erhält man für S bzw. $S \cdot r$ als reduzierte Darstellung

$$Sr = \frac{4\varepsilon r}{d} = 2(1 - \varepsilon) \quad 2.7$$

Vergleicht man diesen Zusammenhang mit Gleichung 2.3 für die innere Oberfläche von frei überlappenden Fasern, so ist offensichtlich, dass es sich bei Gleichung 2.7 um einen einfacheren mathematischen Ausdruck handelt. Man erkennt, dass die Oberfläche sich antiproportional zum Faserradius verhält und gleichzeitig linear mit zunehmender Porosität abnimmt. Der Maximalwert der inneren Oberfläche ist nicht bei einer mittleren Porosität von 0,4 zu finden, sondern liegt entsprechend im Bereich der dichtesten Packung der Fasern in der Elementarzelle (Abb. 2.20). Diese dichteste Packung ist unterschiedlich für 1-D, 2-D und 3-D Strukturen. Für 1-D Strukturen ergibt sie eine Porosität von 0,093. Dahingegen sind solche Werte für 2-D oder 3-D Strukturen nicht eindeutig festzustellen, sondern nur Porositätsbereiche eingrenzbar. Diese Bereiche liegen bei einer Porosität von 0,11 bis 0,18.

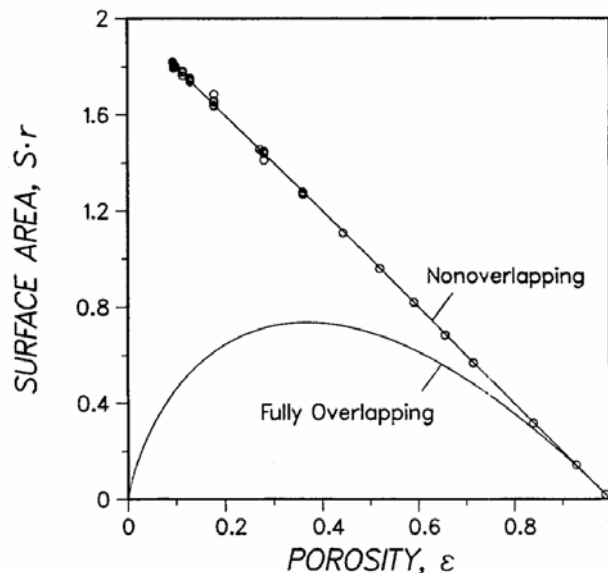


Abbildung 2.20: Computersimulationen der inneren Oberfläche (*surface area*) S in nicht überlappenden Faser-Vliesen mit unidirektionaler Faserorientierung. Die innere Oberfläche ist nach Gleichung 2.7 aufgetragen in reduzierter Form $S \cdot r$ gegen die Porosität ε . Für 2-D und 3-D Strukturen sollten näherungsweise die gleichen Zusammenhänge gelten. Zum Vergleich ist das Verhalten bei frei überlappenden Fasern aufgetragen. Verändert nach [86].

Abbildung 2.20 zeigt deutlich, dass große Unterschiede für frei und nicht überlappende Faserstrukturen bestehen. Diese Unterschiede manifestieren sich vor allem in Bereichen niedriger Porosität. Hier ist die Oberfläche der nicht überlappenden Fasern deutlich höher als die Oberfläche korrespondierender nicht überlappenden Fasern. Weiterhin ist hervorzuheben, dass sich diese Unterschiede mit steigender Porosität verringern und ab einer Porosität von ungefähr 0,8 verschwindend gering werden, vergleichbar dem Verhalten der Porendurchmesser \bar{d} . Für eine typische Porosität von 0,8 und einem Faserdurchmesser von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ für elektrogesponnene Fasern erhält man eine innere Oberfläche von 20 m^2 . Nimmt man einen Faserdurchmesser von $1\text{ }\mu\text{m}$, so verringert sich der die Oberfläche auf 2 m^2 . Für die exakten Werte muss noch durch die Dichte des Polymers dividiert werden.

Effektive Porosität ε_{eff}

Zu den effektiven Porositäten von Vliesen aus nicht überlappenden Fasern können anhand der Untersuchungen von Tomadakis et al. keine Aussagen getroffen werden, da hierzu keine Daten vorliegen. Jedoch lassen sich anhand der Daten zu frei überlappenden Fasern Prognosen erstellen. Es sollte für die effektive Porosität von nicht überlappenden Fasern bei Betrachtung von Abbildung 2.13 und 2.17 zu erwarten sein, dass sie für hohe Porositäten der Porosität ε des Vlieses entspricht. Dies sollte für alle Faserorientierungen gelten. Ebenso sollte man erwarten können, dass sich *Durchflussgrenzporositäten*, wenn überhaupt vorhanden, nur bei sehr niedrigen Porositäten ergeben. Da jedoch die Fasern nicht überlagern können, sollte dieser Wert ungefähr bei der Mindestporosität bei höchster Packungsdichte vorliegen. Für die Experimente und Vergleiche, die Thema dieser Arbeit sind, spielen nur hohe Porositäten eine Rolle. Daher sind die Effekte bei niedriger Porosität hier vernachlässigbar.

Permeabilität k

Neben frei überlappenden Faserstrukturen werden in den Arbeiten von Tomadakis et al. auch nicht überlappende Fasern auf ihre Permeationseigenschaften untersucht. Allerdings sind nur Aussagen zu 1-D Strukturen erhalten worden. In den Monte Carlo Simulationen werden diese Strukturen mit experimentell bestätigten Werten unterschiedlicher Faser-Vliese untersucht und dabei Flüsse parallel und orthogonal zur Faserorientierung verglichen [87].

Für die Permeabilität k bzw. für die reduzierte Darstellung der Permeabilität erhält man für den viskosen Fluss durch unidirektionale Faser-Vliese nach Gleichung 2.4 folgende Zusammenhänge.

$$\frac{k}{r^2} = \frac{\varepsilon^3}{8(1-\varepsilon)^2} \frac{\varepsilon^{\alpha(\varepsilon-1)}}{(1+\alpha\varepsilon)^2} \quad 2.8$$

Gleichung 2.8 verdeutlicht, dass die Permeabilität k proportional mit dem Quadrat des Faserradius ansteigt. Ebenso hängt die Permeabilität direkt von der Porosität und dem *Korrelationsparameter* α ab. Vergleichbar mit den Ergebnissen zur Permeabilität bei frei überlappenden Fasern erkennt man auch hier einen Anstieg der Permeabilität mit der Porosität, welcher besonders stark im Bereich sehr hoher Porositäten von ungefähr 0,8 und mehr ist.

Gleichung 2.8 gilt gleichermaßen für den Fluss parallel und orthogonal zu 1-D Faserstrukturen. Allerdings muss man den *Korrelationsparameter* α anpassen. Dadurch ergibt sich für den Fluss orthogonal zu Faserorientierung ein Wert von $\alpha = 1,16$ während für den Fluss parallel zur Faserorientierung $\alpha = 0$ gilt. Dies führt zu einer Vereinfachung von Gleichung 2.8.

$$\frac{k}{r^2} = \frac{\varepsilon^3}{8(1-\varepsilon)^2} \quad 2.9$$

Vergleicht man die Ergebnisse von Gleichung 2.8 und 2.9 graphisch mit experimentellen Untersuchungen, so findet man eine gute Übereinstimmung der meisten Resultate (Abb. 2.21a und b). Vergleicht man jedoch das Verhalten der simulierten 1-D Strukturen untereinander so findet man markante Unterschiede aufgrund der Anisotropie der Vliese (Abb. 2.21c). Man kann zum einen sagen, dass der Fluss parallel zur Faserorientierung höher ist als orthogonal dazu. Dies gilt sowohl für nicht überlappende, als auch für frei überlappende Fasern. Ebenso gilt es für 1-D und 2-D Strukturen. Ein besonderes Merkmal ist dabei das Verhalten bei relativ niedrigen Porositäten. Man erkennt, dass für nicht überlappende unidirektionale Fasern die Permeabilität orthogonal zur Faserorientierung deutlich höher ist als für frei überlappende Fasern. Auf der anderen Seite gilt für den Fluss parallel zu solchen Strukturen das Gegenteil. Hier ist der Fluss durch frei überlappende Fasern höher.

Ein weiteres entscheidendes Charakteristikum der unterschiedlichen Faserstrukturen ist die Erkenntnis, dass sich die unterschiedlichen Permeabilitäten mit steigender Porosität angleichen. Dies ist für frei überlappende Fasern bereits erwähnt worden. Jedoch ist dieses Verhalten auch für nicht überlappende Strukturen der Fall. Ab einer Porosität von

ungefähr 0,8 sind die Unterschiede der verschiedenen Permeabilitäten vergleichsweise gering. Lediglich der Fluss parallel zu 1-D Strukturen weicht etwas nach oben ab (Abb. 2.21c).

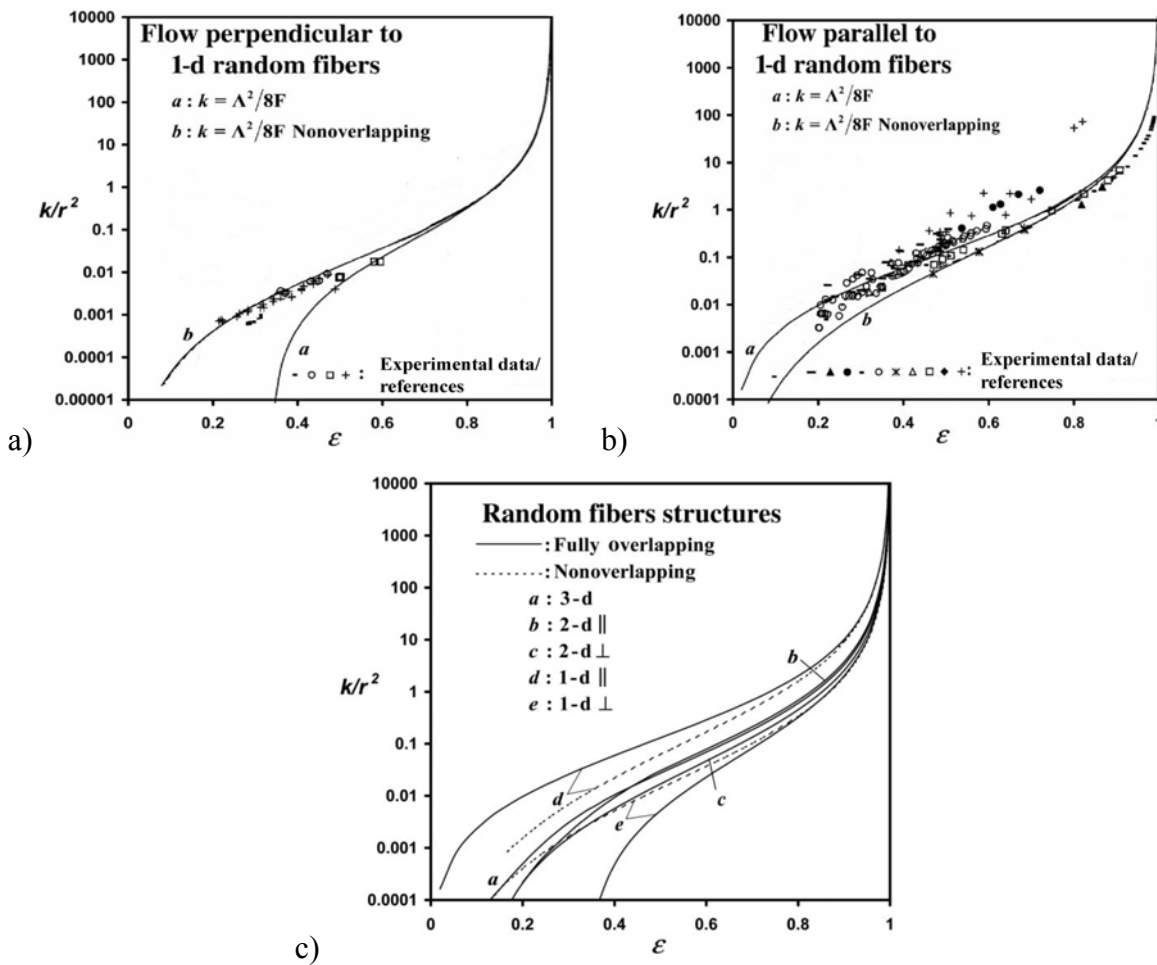


Abbildung 2.21: Computersimulationen der Permeabilität k in nicht überlappenden Faser-Vliesen mit unidirektionaler Faserorientierung und Flussrichtung. Die Permeabilität k ist nach Gleichung 2.8 bzw. 2.9

aufgetragen in reduzierter Form $\frac{k}{r^2}$ gegen die Porosität ε . Es ist eine deutliche Abhängigkeit der

Permeabilität von der Flussrichtung erkennbar. Die Simulationen werden verglichen mit experimentellen Ergebnissen. a) Fluss orthogonal zu 1-D Faserstrukturen, b) Fluss parallel zu 1-D Faserstrukturen. In c) sind alle Simulationen nochmals vergleichend zusammengefasst. Für 2-D und 3-D Strukturen sollten bei hohen Porositäten näherungsweise die gleichen Zusammenhänge gelten. Zum Vergleich ist das Verhalten bei frei überlappenden Fasern aufgetragen. Verändert nach [87].

Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse zu frei und nicht überlappenden Fasern lässt sich festhalten, dass sich vor allem im Bereich hoher Porosität eine große Ähnlichkeit ergibt. Daher wird im Folgenden postuliert, dass für Porositäten von 0,8 und mehr näherungsweise die Vorhersagen zu den Permeabilitäten von frei überlappenden Fasern auch auf nicht überlappende 2-D oder 3-D Strukturen übertragen werden können. Dies ist insofern von Bedeutung, da die in dieser Arbeit untersuchten Faser-Vliese relative hohe Porositäten aufweisen und 1-D oder 2-D Faserstrukturen besitzen. Für eine für elektrogewebene Fasern

typische Porosität von 0,8 und einem Faserdurchmesser von 0,1 μm erhält man somit eine Permeabilität von $1,13 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$. Nimmt man einen Faserdurchmesser von 1 μm , so erhöht sich die Permeabilität auf $1,13 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$.

2.2.1.3 Makroskopische Eigenschaften partiell überlappender Faserstrukturen

Bisher wurden zwei Fälle von Faserstrukturen behandelt, frei überlappende Fasern und nicht überlappende Fasern. In diesem Unterkapitel soll nun das Augenmerk auf partiell überlappende Fasern gerichtet werden. Diese Faserstrukturen sind zugänglich aus nicht überlappenden Fasern, die nachträglich behandelt werden (Abb. 2.13c). Eine übliche Methode zur Generierung von partiell überlappenden Fasern ist die *chemical vapor deposition (CVD)*, wodurch z. B. für Faserverstärkung, biomedizinische Anwendungen oder andere komplexe Kern-Schale Systeme auf der Oberfläche Keramiken, Metalle oder Polymere aufgebracht werden [92, 93].

Obwohl diese Faserstrukturen aus nicht überlappenden Fasern hervorgehen und einen erkennbaren Faserradius besitzen, ist die Betrachtung der Eigenschaften erschwert. Dies liegt daran, dass sowohl die Kernporosität (*Ausgangsporosität*) ε_0 als auch das Verhältnis aus Kernradius r_0 und Gesamtradius r nach Beschichtung für die Betrachtung der Vlieseigenschaften berücksichtigt werden müssen. Dieses Verhältnis wird im Folgenden bezeichnet mit dem Faserwachstumsfaktor (*fiber growth variable*) δ .

$$\delta = \frac{r}{r_0} \quad 2.10$$

Eine weitere Erschwernis liegt in der Tatsache, dass Studien zu partiell überlappenden Faserstrukturen meist nur auf die Bestimmung der *Durchflussgrenzporosität* beschränkt sind [86]. Für die Bestimmung anderer Eigenschaften, wie z. B. mittlerer Porendurchmesser oder innere Oberfläche, gibt es daher keine exakten Gleichungen, sondern nur Approximationen, welche von Rikvold und Stell auf Basis älterer Theorien entwickelt worden sind [94 – 96]. Diese sind explizit nur für unidirektionale Faser-Vliese gültig.

Um zunächst einen Einblick in die Eigenschaften von partiell überlappenden Fasern zu erhalten, ist von Nöten, die Einflüsse des Faserwachstumsfaktors zu berücksichtigen. Diese äußern sich direkt in der Porosität, welche wiederum Einfluss auf die übrigen Eigenschaften nimmt. Der Zusammenhang zwischen δ , ε_0 und ε für die Approximation lautet

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp \left[(\delta^2 - 1) \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) - (\delta - 1)^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0} \right)^2 \right] \quad 2.11$$

Man erkennt anhand von Gleichung 2.11, dass ein steigender Faserwachstumsfaktor zu einer niedrigeren Porosität führt. Dieser Effekt wird zusätzlich verstärkt, je geringer die Kernporosität ist. Die Resultate der Approximation sind mit den Ergebnissen der Monte Carlo Simulationen für verschiedene Kernporositäten vergleichend in Abb. 2.22 dargestellt. Die Kernporositäten sind abzulesen als Porositätswert ε für $\delta = 1$.

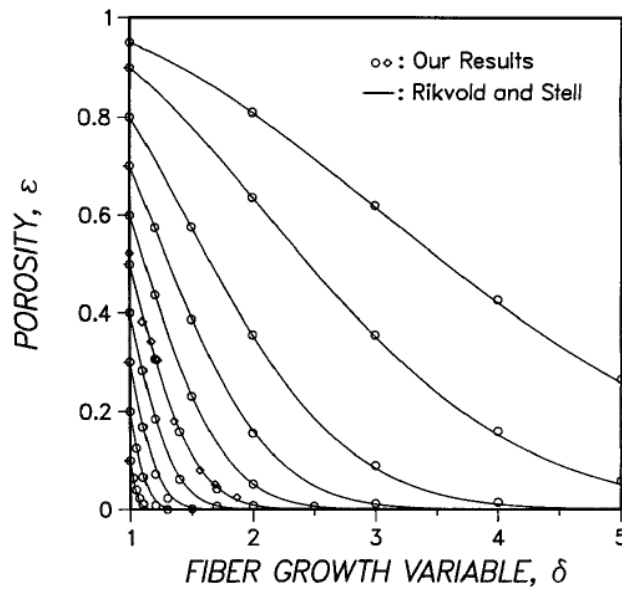


Abbildung 2.22: Computersimulationen der Veränderung der Porosität ε in partiell überlappenden Faser-Vliesen mit unidirektionaler Faserorientierung [86]. Die Porosität ε ist aufgetragen gegen den Faserwachstumsfaktor (*fiber growth variable*) δ . Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Porosität vom Faserwachstumsfaktor und von der Kernporosität ε_0 erkennbar. Die Simulationen werden verglichen mit der Approximation aus Gleichung 2.11. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

Im Folgenden werden auf Basis dieser Zusammenhänge Simulationen und Approximationen zu den übrigen wichtigen Eigenschaften partiell überlappender Faserstrukturen erläutert.

Mittlerer Porendurchmesser \bar{d}

Simulationen zum mittleren Porendurchmesser werden von Tomadakis et al. zwar durchgeführt, jedoch sind diese Simulationen ebenso wie die Approximationen von Rikvold und Stell auf unidirektionale Faserstrukturen beschränkt. Für diese ergibt sich folgender Zusammenhang für den mittleren Porendurchmesser.

$$\frac{\bar{d}}{r} = \frac{4\varepsilon}{Sr} = 2 \left[\delta \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \left(\frac{1-\delta}{\varepsilon_0} - 1 \right) \right]^{-1} \quad 2.12$$

Betrachtet man Gleichung 2.12, so erkennt man auch hier eine unmittelbare Abhängigkeit von \bar{d} vom Gesamtradius r und von der Porosität. Allerdings muss beachtet werden, dass es sich hierbei zum einen um die Kernporosität ε_0 handelt. Zum anderen tritt r nicht linear auf, sondern ist nach Gleichung 2.10 in Relation zum Kernradius r_0 in δ vertreten. Dadurch resultieren interessante Einflüsse auf \bar{d} aufgrund der partiellen Überlappung. Definitionsgemäß gilt, dass partiell überlappende Fasern sich von nicht überlappenden durch ihre Beschichtung unterscheiden. Dieser Unterschied wird umso deutlicher, je höher die Kernporosität und je stärker die Beschichtung ist, was bedeutet, mit steigendem δ .

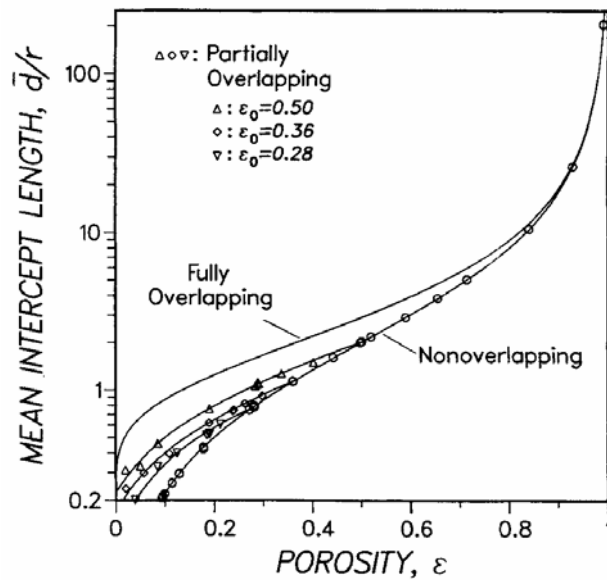


Abbildung 2.23: Computersimulationen des mittleren Porendurchmessers (*mean interception length*) \bar{d} in partiell überlappenden Faser-Vliesen mit unidirektionaler Faserorientierung. Der Porendurchmesser ist

nach Gleichung 2.12 aufgetragen in reduzierter Form $\frac{\bar{d}}{r}$ gegen die Porosität ε . Für 2-D und 3-D

Strukturen sollten bei hohen Porositäten näherungsweise die gleichen Zusammenhänge gelten. Zum Vergleich ist das Verhalten bei frei und nicht überlappenden Fasern aufgetragen. Verändert nach [86].

In Abbildung 2.23 sind diese Zusammenhänge klar erkennbar. Nimmt δ zu, (ε nimmt somit ab und r zu,) so nehmen die Abweichungen von den Porendurchmessern nicht überlappender Fasern zu. Weiterhin ist auffällig, dass sich partiell überlappende Fasern immer in einem Regime befinden, das sich oberhalb des von nicht überlappenden Fasern und unterhalb des von frei überlappenden Fasern für jeweils gleiche Gesamtradien r befindet. Anhand dieses

Zusammenhangs ist klar, dass für hohe Porositäten ε (und Kernporositäten ε_0) aufgrund der Annäherung der umhüllenden Kurven kaum Unterschiede in \bar{d} zu erwarten sind (ab $\varepsilon > 0,8$). Dies sollte näherungsweise unabhängig von der Art der Überlappung sein. Gleichermäßen sollte für hohe Kernporositäten eine Beschichtung der Fasern erst ab relativ hohen Werten von δ einen deutlichen Unterschied zu frei überlappenden Fasern zeigen.

Diese Ergebnisse von Rikvold und Stell lassen sich von Tomadakis et al. in Simulationen bestätigen. Weiterhin sollte aufgrund der bisherigen Simulationen und Theorien zu erwarten sein, dass für relative hohe Kernporositäten Gleichung 2.12 und Abb. 2.23 näherungsweise Gültigkeit besitzen, da korrespondierende Gleichungen für frei überlappende Fasern ebenso unabhängig von der Faserorientierung sind. Aufgrund der Allgemeingültigkeit für frei überlappende Fasern und der erwarteten geringen Unterschiede der Ergebnisse in Bereichen hoher Porosität kann man prognostizieren, dass für solche Werte daher näherungsweise auch partiell überlappende Fasern in 2-D und 3-D Strukturen mittels Gleichung 2.12 betrachtet werden können.

Innere Oberfläche S

Ebenso wie für den mittleren Porendurchmesser wurde eine Näherung zur Berechnung der inneren Oberfläche von Rikvold und Stell bestimmt. Diese ist in Gleichung 2.13 angeführt und wurde mit Monte Carlo Simulationen verglichen.

$$Sr = 2\varepsilon\delta\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0}\right)\left(\frac{1-\delta}{\varepsilon_0} - 1\right) \quad 2.13$$

Stellt man Gleichung 2.13 den Gleichungen zur Berechnung der inneren Oberfläche anderer Faserstrukturen gegenüber (Gleichung 2.3 und 2.7), so wird der komplexere Zusammenhang offensichtlich. Die innere Oberfläche ist nicht nur abhängig von r und ε sondern auch von r_0 (in δ) und ε_0 . Dadurch lassen sich die Auswirkungen schwerer vorhersagen.

Schaut man jedoch auf die graphische Darstellung von Gleichung 2.13 verglichen mit den Simulationen (Abb. 2.24), sieht man, welche Einflüsse vorliegen.

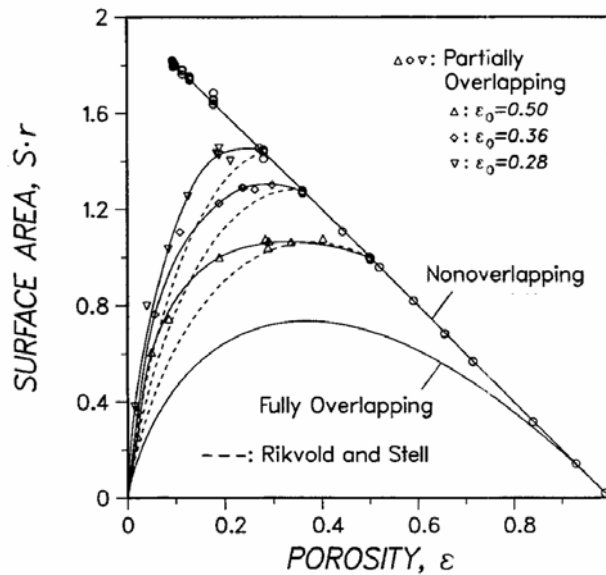


Abbildung 2.24: Computersimulationen der inneren Oberfläche (surface area) S in partiell überlappenden Faser-Vliesen mit unidirektionaler Faserorientierung. Die innere Oberfläche ist nach Gleichung 2.13 aufgetragen in reduzierter Form $S \cdot r$ gegen die Porosität ε . Für 2-D und 3-D Strukturen sollten bei hohen Porositäten näherungsweise die gleichen Zusammenhänge gelten. Zum Vergleich ist das Verhalten bei frei und nicht überlappenden Fasern aufgetragen. Verändert nach [86].

Es lässt sich auch hier klar erkennen, dass sich die innere Oberfläche von partiell überlappenden Fasern in einem Regime befindet, welches durch nicht überlappende und frei überlappende Fasern begrenzt ist. Weiterhin lässt sich festhalten, dass sich das Verhalten der Oberfläche umso stärker dem Verhalten von frei überlappenden Fasern annähert, je höher die Kernporosität ist. Dabei lässt sich auch hier postulieren, dass sich bei hohen Gesamtporositäten von $\varepsilon > 0,8$ nur ein geringer Unterschied zwischen den drei verschiedenen Strukturtypen feststellen lässt. Außerdem gilt für hohe Kernporositäten von $\varepsilon_0 > 0,8$, dass sich die resultierende innere Oberfläche nach der Beschichtung ähnlich der von frei überlappenden Fasern verhält. Eine Besonderheit, die dabei auftritt, ist die Tatsache, dass zunächst noch ein geringfügiger Zuwachs an Oberfläche stattfindet, der jedoch mit zunehmender Beschichtung (sinkende Gesamtporosität ε) abnimmt, da es zu Überlappungen kommt, welche die bestehende Oberfläche reduzieren.

Im Gegensatz zu den bisherigen Vergleichen von Simulation und Theorie muss für die Betrachtung der Oberfläche in Abb. 2.24 gesagt werden, dass es deutliche Abweichungen der Ergebnisse gibt. So scheint die Approximation in Gleichung 2.13 die resultierende Oberfläche zu gering einzuschätzen. Dieser Fehler ist größer für niedrige Kernporositäten und steigt mit zunehmender Beschichtung an. Da jedoch für die hier vorliegende Arbeit vornehmlich hohe Porositäten von Bedeutung sind und die betrachteten Beschichtungen relativ gering ausfallen, gilt dieser Fehler als vernachlässigbar.

Des Weiteren wird erwartet, dass aufgrund der Allgemeingültigkeit der Oberflächenberechnung von 1-D, 2-D und 3-D Strukturen der bisher betrachteten Faserstrukturen (frei und nicht überlappend) auch für partiell überlappende 2-D und 3-D Faser-Vliese – zumindest im Bereich hoher Kernporosität – die hier aufgeführten Ergebnisse genutzt werden können, um eine Vergleichbarkeit der Experimente zu gewährleisten.

Effektive Porosität ε_{eff}

Zur Bestimmung der effektiven Porosität ε_{eff} von partiell überlappenden Fasern liegen keine mathematischen Gleichungen vor. Dennoch können auf Basis von Monte Carlo Simulationen Aussagen getroffen werden.

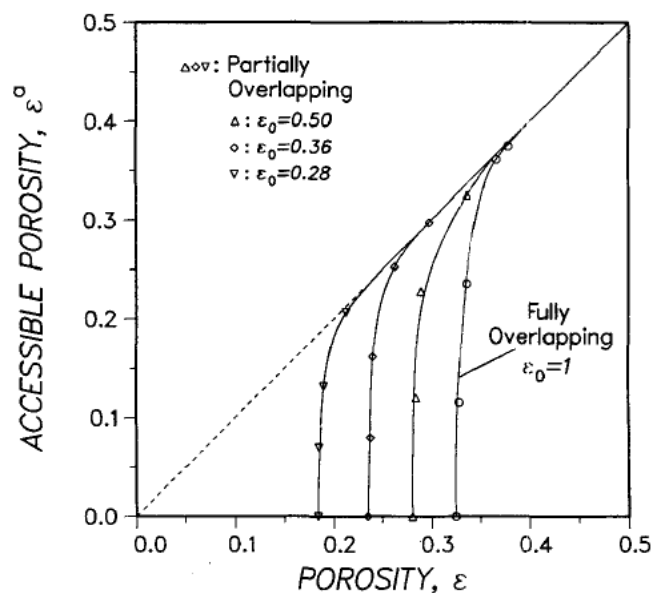


Abbildung 2.25: Computersimulationen der effektive Porosität (*accessible porosity*) ε_{eff} in partiell überlappenden Faser-Vliesen mit unidirektionaler Faserorientierung [86]. Die effektive Porosität ist aufgetragen gegen die Porosität ε . Es ist eine deutliche Abhängigkeit der effektiven Porosität von der Kernporosität ε_0 erkennbar. Für 2-D und 3-D Strukturen sollten bei hohen Porositäten näherungsweise die gleichen Zusammenhänge gelten. Zum Vergleich ist das Verhalten bei frei und nicht überlappenden Fasern aufgetragen.

In Abbildung 2.25 sind die effektiven Porositäten verschiedener partiell überlappenden Faserstrukturen dargestellt. Dabei wurden die zugänglichen Porositäten orthogonal zur Faserorientierung von 1-D Faserstrukturen bestimmt. Es ist auffällig, dass die effektive Porosität mit zunehmender Beschichtung (ansteigendes δ) stark abnimmt. Dabei ist für steigende Kernporositäten ε_0 eine Annäherung des Verhaltens an das frei überlappende Fasern zu erkennen. Dahingegen tritt mit sinkenden Kernporositäten die Verringerung der effektiven Porosität erst sehr spät auf, da erst ab einem $\delta > 1$ eine Beschichtung eintritt. Daher ist für niedrige ε_0 das Verhalten vergleichbar mit dem von nicht überlappenden Fasern.

Für diese Eigenschaft partiell überlappender Fasern kann nur eine klare Aussage zu 1-D Strukturen getroffen werden. Für 2-D und 3-D Strukturen kann vermutet werden, dass sie sich mit steigendem ε_0 ebenfalls dem Verhalten frei überlappender Fasern annähern, bzw. für niedrige ε_0 dem Verhalten nicht überlappender Fasern.

Permeabilität k

Für die Betrachtung der Permeabilitäten in partiell überlappenden Fasern liegen keine Simulationen oder mathematische Gleichungen vor. Aufgrund der bisher präsentierten Zusammenhänge können aber qualitative Abschätzungen durchgeführt werden (Abb. 2.26).

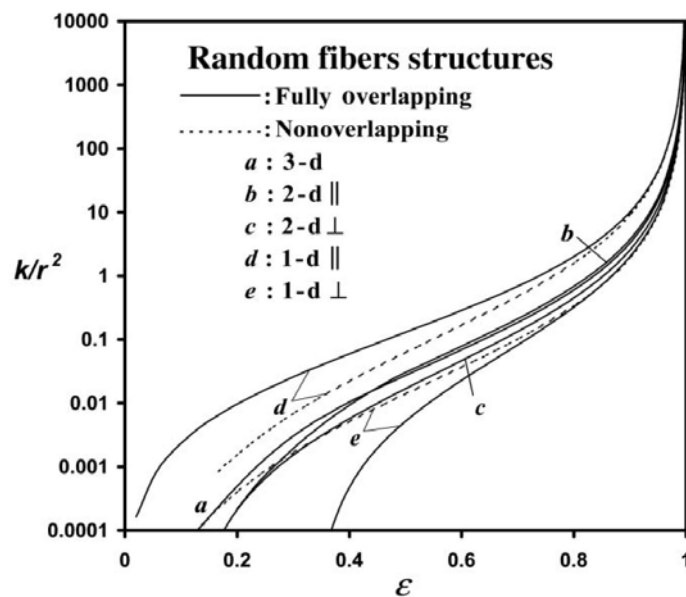


Abbildung 2.26: Computersimulationen der Permeabilität k in frei und nicht überlappenden Faser-Vliesen mit unterschiedlicher Faserorientierung und Flussrichtung (entsprechend Abb. 2.21c) [87]. Für hohe Porositäten sollte das Verhalten von partiell überlappenden Fasern in einem Bereich liegen, der durch die dargestellten Kurven eingegrenzt wird. Für 2-D und 3-D Strukturen sollten bei hohen Porositäten näherungsweise die gleichen Zusammenhänge gelten. Für niedrige Porositäten können keine eindeutigen Aussagen getroffen werden.

Betrachtet man die zwei extremen Situationen: nicht überlappende und frei überlappende Fasern, so kann erwartet werden, dass sich die Permeabilität partiell überlappender Fasern in einem Regime zwischen diesen Extrema befindet. Dabei sind die Zusammenhänge entsprechend dem Porendurchmesser bzw. der inneren Oberfläche zu vermuten. Die Einflüsse von r , δ , ε_0 und ε sollten analog existieren. So müsste für Porositäten $\varepsilon > 0,8$ der Unterschied zwischen frei, nicht und partiell überlappenden Fasern verschwindend gering sein. Des Weiteren sollte für partiell überlappende Fasern die Ähnlichkeit des Permeationsverhaltens zum Verhalten frei überlappender Fasern stark von der Kernporosität, Faserorientierung und Flussrichtung abhängen. Da für die Diskussionen dieser Arbeit vor allem elektrogessponnene

Faser-Vliese mit 2-D und 1-D Strukturen und Flüssen orthogonal zur Faserorientierung untersucht werden, muss berücksichtigt werden, dass hierbei die Permeabilität von nicht überlappenden Fasern höher ist. Daher ist zu erwarten, dass mit steigendem ε_0 die Ähnlichkeit der Permeabilität von partiell überlappenden Fasern zu frei überlappenden Fasern zunehmen sollte.

2.2.2 Vergleich der idealen Faser-Vliese mit realen elektrogesponnenen Systemen

Sämtliche Monte Carlo Simulationen zur Bestimmung der Eigenschaften von Faser-Vliesen, die von Tomadakis et al. durchgeführt wurden, basieren auf einer Reihe von Annahmen. Diese Annahmen sind nur teilweise für reale Faser-Vliese anwendbar; sie bilden ein Idealsystem ab. Gerade im Hinblick auf die hier vorliegende Arbeit ist von enormer Bedeutung, dass die Gemeinsamkeiten zwischen dem idealen System der Simulationen und Theorien und dem realen System aus Faser-Vliesen genau beleuchtet werden.

Vergleicht man die idealen Systeme mit denen von Tomadakis et al. angeführten Experimenten an realen Vliesen, so findet man teilweise gute Übereinstimmungen der Ergebnisse. Beispielsweise sind ihre Simulationen mit Experimenten an Stahl- und Kupferdrähten verglichen worden. Ebenso wurden Glas- und Papierfasern, aber auch Polymere wie Kollagen oder Seide untersucht [97, 98]. Dabei wurden unter anderem sehr dünne Faserstrukturen mit Faserdurchmessern unter einigen Mikrometern erreicht.

Bei der Fülle an Experimenten ist jedoch zu erkennen, dass es bisher noch keine adäquaten Untersuchungen zu elektrogesponnenen Nanofaser-Vliesen in der gängigen Literatur zu finden gibt. Dies ist insofern von großer Bedeutung, da elektrogesponnene Fasern einen großen Einzug in industrieller Anwendung gefunden haben. Zusätzlich sind ihre Eigenschaften, Kombinationsmöglichkeiten und Faserradien eine Besonderheit, die eine genaue Betrachtung eben dieser Experimente unabdingbar macht. Die entscheidende Fragestellung dieser Arbeit ist, ob die hier vorgestellten, bekannten Monte Carlo Simulationen auch für elektrogesponnene Faser-Vliese anwendbar sind.

Vergleicht man elektrogesponnene Nanofasern mit idealen Faser-Vliesen, fallen einige gravierende Unterschiede auf. So werden in den Simulationen und Theorien nur einheitliche, unimodale Faserradien betrachtet, wohingegen elektrogesponnene Fasern stets eine Verteilung der Radien aufweisen. Weiterhin werden in idealen Systemen nur perfekt runde Faserquerschnitte und strikt lineare Segmente angenommen. In elektrogesponnenen Faser-

Vliesen findet man jedoch (je nach Spinnparametern) Verdickungen, Bänder und andere Morphologien (siehe Kapitel 2.1). Außerdem findet anhand des Spinnprozesses eine chaotische Abscheidung der Fasern statt, die zu Schleifenbildung und Faseragglomerationen führen kann. Diese Effekte der Abscheidungsinhomogenität und Vliesdickeneinflüsse werden von den Simulationen unberücksichtigt gelassen, da sie dort aufgrund der Restriktionen keine Rolle spielen. Allerdings ist ihre Berücksichtigung gerade für die Betrachtung realer System unerlässlich.

Eine weitere Besonderheit, die bisher nicht berücksichtigt wurde, ist der Vergleich der Simulationen zu partiell überlappenden Fasern mit elektrogesponnenen Nanofasern, die nachträglich beschichtet wurden (z. B. per *CVD*).

Weiterhin sollte erwähnt werden, dass durch Simulationen nur uniforme, unimodale Fasermatten untersucht werden. Nichtuniforme Vliese (d. h. Vliese mit ungleichmäßiger Anordnung von unimodalen Fasern) wurden zwar von Williams et al. und Skamser et al. betrachtet [99, 100], jedoch stellen diese Ergebnisse große Abweichungen vom idealen System dar (siehe Abb. 2.21b Punkte + und ●). Dies gibt Anlass zu der Annahme, dass zu bi- oder multimodalen Fasermatten sowie Gradientenstrukturen bislang keine Aussagen getroffen werden können. Es kann vermutet werden, dass solche heterogenen Vliesarchitekturen ein interessantes makroskopisches Verhalten zeigen und nicht mit den Simulationen dieses Kapitels konform gehen. Da gerade solche Strukturen für spezielle Anwendungen große Bedeutung gewinnen und durch Elektrosponnen zugänglich sind, stellen diese Faser-Vliese ein weiteres interessantes Forschungsgebiet dar, auf das in Kapitel 3 dieser Arbeit eingegangen wird.

Zusätzlich zu den hier erwähnten Unterschieden, bleibt noch zu erwähnen, dass aufgrund der Zugänglichkeit von Fasern mit Durchmessern unterhalb von einem Mikrometer außerdem der Übergang in Bereiche der Physik ermöglicht wird, in denen klassische Modelle für Transporteigenschaften nicht mehr gültig sind. Dieses gravierende Phänomen soll im nächsten Kapitel genauer beschrieben werden.

2.3 Filtration und Mechanismen

Für Faser-Vliese und andere poröse Strukturen gibt es eine Vielzahl von Anwendungsgebieten. Gerade für elektrogesponnene Nanofaser-Vliese ist das Spektrum an Applikationen äußerst hoch, da die Kombinationsmöglichkeit von Polymeren und Additiven viele Alternativen zulässt (siehe Kapitel 2.1). Darunter befinden sich spezielle Bereiche, in denen die molekulare Modifikation der Fasern oder Additive eine große Rolle spielt (z. B. für optoelektronische Anwendungen, in der mechanischen Verstärkung und bei Hybridfasern) [33, 72, 101].

Darüber hinaus gibt es einen enormen Bereich, in dem die makroskopischen Eigenschaften des gesamten Vlieses im Vordergrund stehen. Zu diesem Bereich zählt vor allem das Anwendungsgebiet der Filtration [27], aber auch das *Tissue Engineering* [5,85] oder die Anwendung von Faser-Vliesen in der Katalyse [102, 103] und im Pflanzenschutz [2]. Für all diese Anwendungsgebiete müssen Transporteigenschaften und andere makroskopische Eigenschaften wie Porenstruktur und innere Oberfläche optimiert werden, um einen effizienten Einsatz der Faser-Vliese zu gewährleisten. Der viskose Fluss von Gasen und Flüssigkeiten sowie die Penetration und Filtrationsmechanismen von Partikeln stehen dabei im Vordergrund. So ist beispielsweise für das *Tissue Engineering* wichtig, eine hohe Zugänglichkeit für Nährstoffe und Zellen zu erreichen, während die strukturelle Integrität aufrecht erhalten werden muss. Für den Einsatz als Katalysatorträger oder im Pflanzenschutz muss gelten, dass die Permeabilität von Flüssigkeit bzw. Luft hoch sein sollte.

Im Allgemeinen stellen diese Anforderungen die Grundlagen für einen effizienten Filter dar. Aus diesem Grund muss gelten, dass Partikel gut aufgefangen werden sollen, während die Permeabilität möglichst hoch sein sollte.

In diesem Kapitel werden daher die Grundlagen der Filtration dargestellt. Neben der Vielzahl an Filteranwendungen werden die verschiedenen Filtrationsmechanismen vorgestellt. Dabei wird die Rolle des Faserdurchmessers vorgestellt und die Besonderheiten bei elektrogesponnenen Fasern sehr geringen Durchmessers erklärt. Simulationen und Ergebnisse zu diesen Bereichen werden dabei in Zusammenhang zu den Experimenten dieser Arbeit gebracht.

2.3.1 Anwendungsgebiete für Nanofaserfilter

Filter spielen eine sehr große Rolle für die Aufbereitung und Reinigung von Flüssigkeiten oder Gasen. Typische Einsatzbereiche sind Industrieanlagen und Automotive aber auch Kliniken, Reinräume und Atemschutz. Gerade elektrogesponnene Nanofasern erweisen sich als vielversprechende Materialien für hocheffiziente und moderne Filter.

Elektrogesponnene Fasern werden schon seit geraumer Zeit industriell für Filteranwendungen genutzt. Die ersten industriellen Umsetzungen von elektrogesponnenen Nanofasern gab es in den 60er Jahre in der Sowjetunion [14], während erst nach 1980 in den USA durch die Firmen Donaldson und in Europa durch Freudenberg die erste kommerzielle Herstellung stattfand [104, 105].

Für Nanofasern gibt es eine Vielzahl an Anwendungen in der Filtrationstechnik. Im Folgenden werden diese nur kurz aufgelistet, da sie nicht Hauptaugenmerk dieser Arbeit sind. Dennoch geben sie einen guten Überblick über die wirtschaftliche Reichweite dieses Forschungszweiges.

Ein großes Einsatzgebiet von Nanofasern sind die sogenannten *high efficiency particulate air (HEPA)* Filter. Bei ihrer Anwendung wird ausgenutzt, dass dünne Fasern zu kleinen Poren führen. Dadurch werden Partikel und Aerosole im Bereich weniger hundert Nanometer gefiltert. Einsatzgebiete sind Reinräume und Kliniken, aber auch Luftfilter im Allgemeinen.

Durch die Möglichkeit, Additive hinzuzufügen, können durch Elektrosponnen auch spezielle Anwendungsbereiche bestritten werden, die mit herkömmlichen Filtermaterialien kaum zugänglich sind, wie die Filtration von Mikroorganismen wie Bakterien. Das Einspinnen von Wirkstoffen oder Metallen und Metalloxiden, die antibakteriell oder fungizid wirken, ermöglicht dieses Einsatzgebiet.

Auch der Einsatz von elektrogesponnenen Fasern in der Katalyse bietet großes Potenzial, da hierbei die Eigenschaften von dünnen Fasern mit Additiven und Katalysatoren kombiniert werden können [27]. So können die hohe Oberfläche der Fasern und poröse Strukturen mit eingesponnenen Enzymen, Metallen und anderen Katalysatoren gemeinsam genutzt werden, um hohe Aktivität und Wiederverwertbarkeit zu ermöglichen, wie Stasiak bereits zeigte [102].

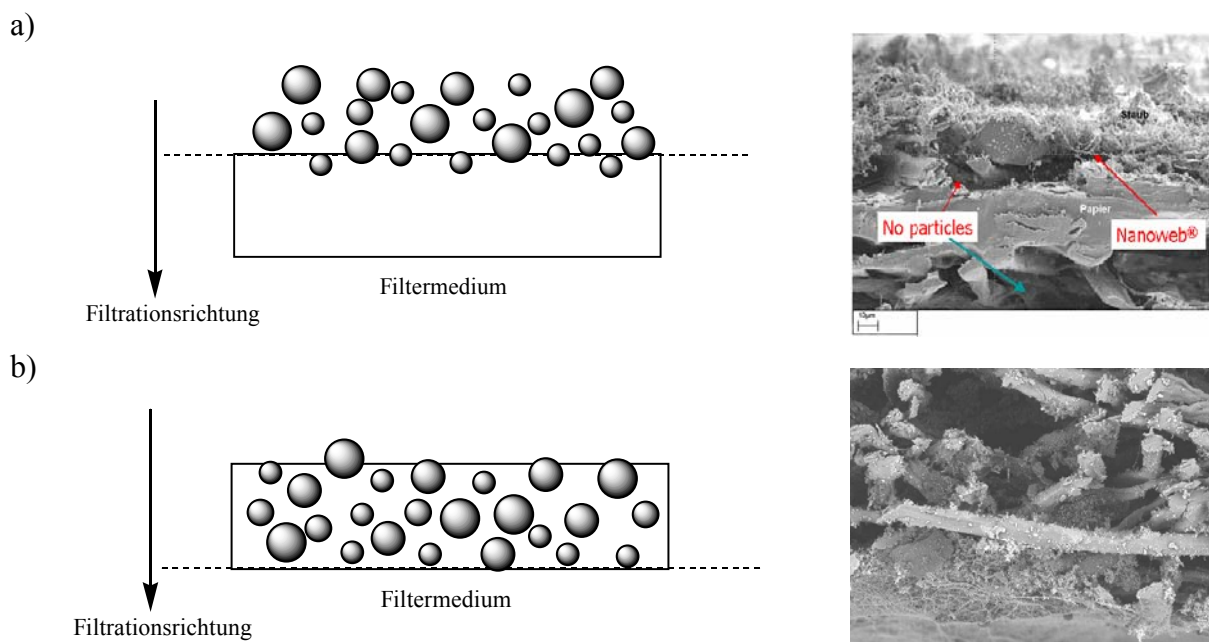
Das Separieren von Emulsionen stellt ein weiteres Gebiet für Nanofaserfilter dar. In diesem Bereich zeigt sich, dass durch die sogenannte Koaleszenz eine gute Trennung von z. B.

Wasser in Öl oder anderen organischen Lösungsmitteln stattfinden kann. Koaleszenzfilter finden Einsatz im Aufreinigen von Treibstoffen für den Automobil- oder Luftverkehr.

Neben diesen Anwendungen gibt es noch weitere Bereiche in denen spezielle Nanofaserfilter eingesetzt werden können. Dazu können Wundheilung und selektive Filter sowie Ionen-Austauscher gezählt werden.

2.3.2 Arten von Filtern

Es kann bei der Partikelfiltration grundsätzlich zwischen zwei Arten unterschieden werden, Oberflächenfiltration und Tiefenfiltration. Das Filterprinzip der Oberflächenfiltration beruht auf einer Porengröße, die möglichst kleiner ist als die Partikeldurchmesser, so dass keine Partikel in das Filtervlies eindringen können. Dadurch werden alle Partikel an der Oberfläche abgeschieden und bilden einen Filterkuchen. Der Tiefenfilter funktioniert auf eine andere Weise. Er nutzt die Tatsache, dass in einem porösen Filter meist eine Verteilung an Porengrößen entsteht. Da die Partikel meist auch Verteilungen des Durchmessers aufweisen, entsteht dadurch eine Penetration der Partikel abhängig von diesen Parametern. Falls der Filter über eine Gradientenstruktur verfügt ist die Abscheidung der Partikel hauptsächlich abhängig von ihrer Größe. Durch diese Verteilung der Partikel im Filter entsteht kein Filterkuchen. Die beiden genannten Filterprinzipien sind in Abbildung 2.27 dargestellt.



Die Vorteile eines Oberflächenfilters sind die leichte Reinigung und die daraus resultierende Wiederverwendbarkeit. Durch einen Gegenstrom kann der Filterkuchen wieder abgetrennt werden. Tiefenfilter weisen ein solches Verhalten nicht auf. Sie können daher nur einmal verwendet werden. Im Gegensatz zu Oberflächenfilter sind sie aber aufgrund der Porengrößen in der Lage eine sehr breite Größenverteilung an Partikeln zu filtern. Die Tiefenwirkung bringt dabei einen großen Vorteil und erhöht die Standzeit bzw. die Lebensdauer, was diese Filtrationsmethode in vielen Bereichen empfiehlt.

2.3.3 Filtrationsmechanismen

Für die Filtration von Partikeln sind unterschiedliche Mechanismen verantwortlich. Diese wirken zusammen und ergeben kumuliert die gesamte Filtrationsleistung eines Filters. Allerdings sind diese Mechanismen abhängig von einigen Parametern, zu denen die Flussgeschwindigkeit oder auch die Partikelgröße zählen. Die Mechanismen sind *elektrostatische Wechselwirkungen*, *Sieben*, *Diffusion*, *Interzeption* und *Impaktion* [3, 107]. In Abbildung 2.28 sind die letzten drei Mechanismen schematisch dargestellt.

Die quer gestreifte Fläche stellt den Faserquerschnitt dar. Der kleinere Kreis symbolisiert das Partikel, das sich auf die Faser zu bewegt. Die Flussrichtung des Gasstroms ist orthogonal zur Faser und in durchgezogenen Linien dargestellt.

Der Mechanismus der *Diffusion* ist in Abbildung 2.28a angegeben. Die Filtration aufgrund von *Diffusion* beruht auf der Brown'schen Molekularbewegung, aufgrund der sich die Partikel in unkontrollierter Weise im Raum bewegen. Dies führt zu ständigen Stößen zwischen Partikeln und den Gasmolekülen. Durch diese Vielzahl an Stößen ist die Vorzugsrichtung der Bewegung statistisch gegeben. Trifft ein Partikel bei einem Stoß schließlich auf ein Filtersegment, so wird es auf diese Weise herausgefiltert. *Diffusion* tritt vorwiegend auf bei kleinen bzw. leichten Partikeln und ist der dominante Mechanismus bei geringen Flussgeschwindigkeiten [109].

Interzeption tritt auf, wenn sich die Partikel entlang der Gasströmung bewegen und auf dieser Flugbahn in Kontakt mit der Faser geraten (Abb. 2.28b). Dabei werden nur die Partikel aufgefangen, die maximal einen Partikelradius Abstand zur Faseroberfläche haben. Alle übrigen Partikel sind zu weit entfernt und werden durch diesen Mechanismus nicht herausgefiltert. Es ist erkennbar, dass dieser Mechanismus umso besser funktioniert, je größer die Partikel sind. Diese direkte Ablagerung wird auch *Sperreffekt* genannt, da Partikel abgefangen werden, obwohl ihr Massenschwerpunkt um die Faser herum führt [110].

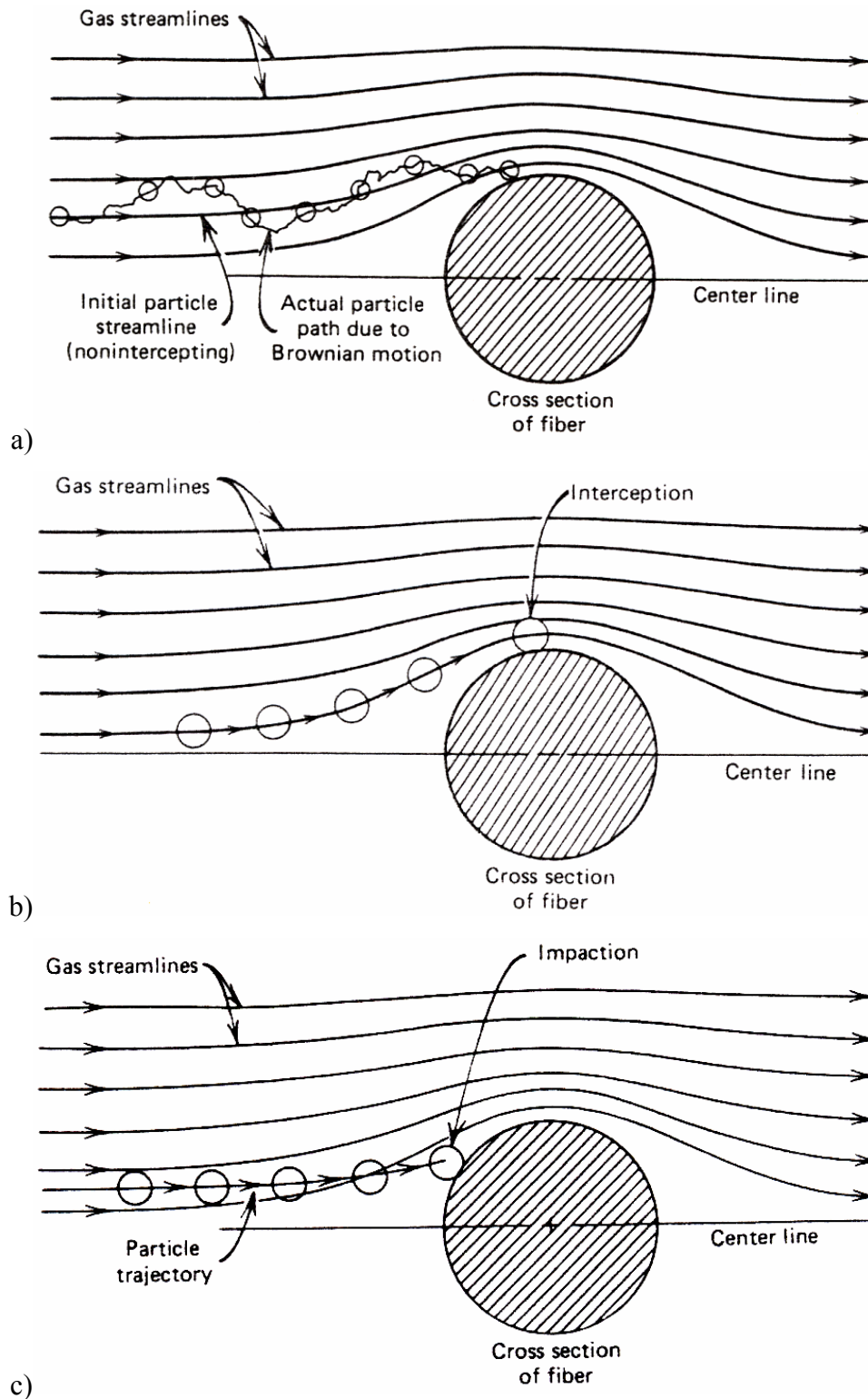


Abbildung 2.28: Schematische Darstellung unterschiedlicher Filtrationsmechanismen [108]. a) *Diffusion* durch Brown'sche Molekularbewegung, b) *Interzeption* an der Faseroberfläche, c) *Impaktion* aufgrund der Trägheit des Partikels.

Der dritte Filtrationsmechanismus in Abbildung 2.28 ist die *Impaktion*. Diese beruht auf der Trägheit der Partikel und ihrer Trajektorie. Dabei wird ausgenutzt, dass sich Partikel, die weit entfernt von der Faser sind, entlang des Gasstroms bewegen. In der Nähe der Fasern verändert sich allerdings üblicherweise der Gasstrom und verläuft nicht mehr parallel und linear,

sondern fließt in einem Bogen um die Faser (siehe Kapitel 2.3.6). Aufgrund der Trägheit der Partikel auf dem Weg zur Faser können sie nicht den Stromlinien des Gasflusses folgen. Es kommt zu einem Aufschlagen der Partikel auf der Faseroberfläche, zu einer gravitationsbedingten Anlagerung (Abb. 2.28c). Dieser Filtrationsmechanismus ist dominant für hohe Flussgeschwindigkeiten und einer hohen Faserdichte im Filter und wird auch *Trägheitseffekt* genannt.

Aufgrund der unterschiedlichen Einflüsse der Parameter kann man die Wirkung der unterschiedlichen Mechanismen auf die Filtereffizienz qualitativ zusammenfassen.

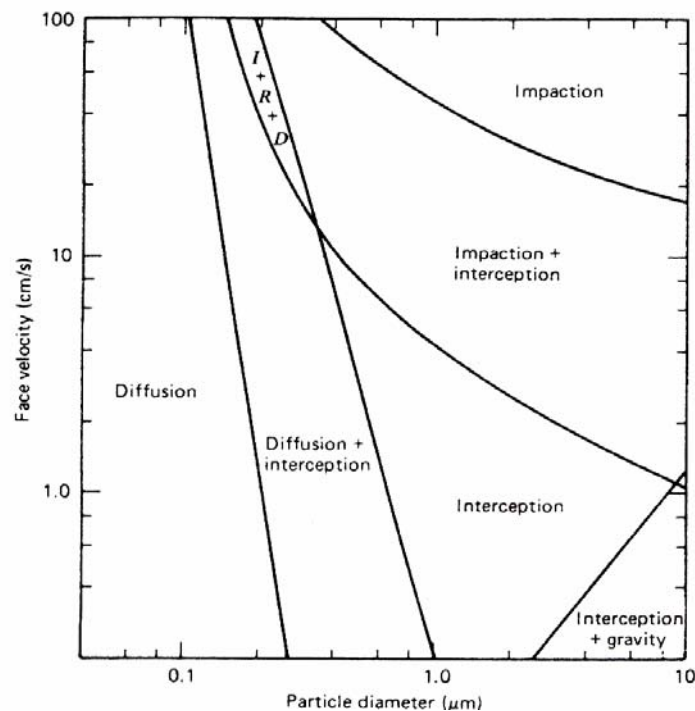


Abbildung 2.29: Darstellung der Abhängigkeit der unterschiedlichen Filtrationsmechanismen vom Partikeldurchmesser und von der Flussgeschwindigkeit [108].

In Abbildung 2.29 sind die Einflüsse von Partikelgröße und Flussgeschwindigkeit auf die Ausprägung der Mechanismen dargestellt, wie sie von Hinds et al. ermittelt wurden. Man erkennt, dass bei einer breiten Partikelgrößenverteilung alle Filtrationsmechanismen gemeinsam wirken müssen, um eine hohe Filtrationsleistung zu erhalten. Zeitgleich ist auch die Flussgeschwindigkeit sehr entscheidend, da dadurch die Einflüsse der Mechanismen unterschiedliche Gewichtung bekommen, wie man in Abbildung 2.30 erkennen kann. Es ist ersichtlich, dass *Diffusion* und *Interzeption* an Bedeutung verlieren, wenn die Flussgeschwindigkeiten zunehmen.

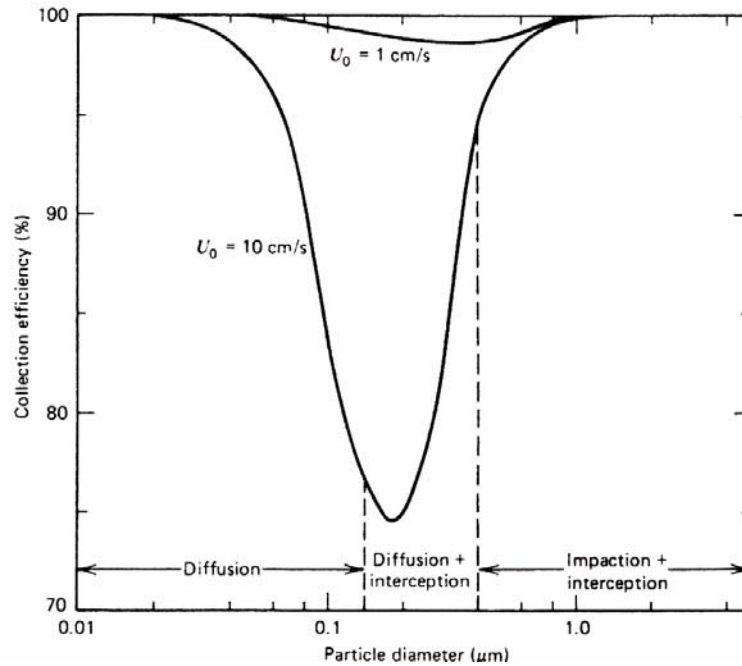


Abbildung 2.30: Gesamteffizienz der Filtration in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und Flussgeschwindigkeit [108]. Man erkennt deutlich den Zusammenhang zwischen *Diffusion*, *Interzeption* und Flussgeschwindigkeit.

Die übrigen Mechanismen spielen zwar eine Rolle für die Filtration, jedoch kann man für elektrogesponnene Nanofasern für übliche Anwendungen *Gravitation* und *Sedimentation* im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigen. Daher sollen diese beiden Mechanismen im Weiteren nicht genauer behandelt werden. Man muss allerdings darauf hinweisen, dass sich die gesamte Filtrationseffizienz durch die Interaktion aller Mechanismen ergibt.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass dünnere Fasern kleinere Partikel filtern und die Filtereffizienz sich dadurch erhöht. Gleichmaßen erhöht sich jedoch der Druckverlust im Filter, wodurch je nach Anwendung ein Gleichgewicht zwischen beiden Parametern gefunden werden muss, um einen optimalen Filter zu konstruieren [3].

2.3.4 Der Einfluss von Nanofasern auf die Filtereigenschaften

Zu den Vorteilen und Einflüssen von Nanofasern in Filtersystemen gibt es bereits Untersuchungen [3, 111 – 113]. Diese behandeln meist industriell relevante Größen wie Luftwiderstand, Druckverlust und Filtereffizienz. Größen, wie sie in Kapitel 2.2 in den theoretischen Berechnungen untersucht werden, bleiben dabei generell unberücksichtigt. Außerdem unterliegen die betrachteten Systeme meist einigen Restriktionen wie z. B. der Notwendigkeit eines Substrates aus Mikrofasern.

Ältere aber dennoch grundlegende Untersuchungen zu den Eigenschaften von Nanofasern wurden von Gibson et al. durchgeführt [111, 112]. Ihnen zufolge bieten elektrogesponnene Nanofasern einen deutlich höheren Luftwiderstand als herkömmliche Mikrofasern oder Membranen. Im Gegenzug bieten sie eine höhere Durchlässigkeit für Wasserdampf, was interessante Anwendungen im Textilbereich bietet.

Qin et al. konnten nachweisen, dass die Beschichtungsmenge einen entscheidenden Einfluss auf die Filtereffizienz und den Druckverlust nimmt [3]. Sie untersuchten unterschiedliche, gewöhnliche Filtersubstrate, die teilweise mit Nanofasern beschichtet wurden. Ihre Untersuchungen ergaben klare Abhängigkeiten zwischen Filtereffizienz als auch Druckverlust und der Beschichtungsmenge an Nanofasern.

Zwar spielen solche Ergebnisse eine Rolle bei der Gestaltung neuer Filter, jedoch werden hier lediglich bestimmte Filtrationsparameter bestimmt. Aufschluss über Größen wie Permeabilität, Oberfläche und Porengrößen sind kaum zu erhalten. Des Weiteren gelten diese Studien fast ausschließlich für Kombinationen aus Nanofasern und üblichen Filtersubstraten. Daher ist es nötig weitere Untersuchungen in diesem Gebiet durchzuführen, um hier auch diese Größen zu bestimmen.

Zusätzlich spielt gerade die Größenordnung von Nanofasern eine besondere Rolle für die Untersuchung solcher Filtervliese. Dieser Effekt ist von sehr großem Interesse für die Gestaltung neuartiger Filter und wird im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben.

2.3.5 Diffusionsbereiche und Knudsen Zahl

Ein Merkmal für die Besonderheit der Nanotechnologie ist die Tatsache, dass mit der Veränderung der Größe von Körpern auch eine Veränderung der Eigenschaften einher geht. Dies kann man z. B. an Nanopartikeln beobachten, deren magnetische und optoelektronische Eigenschaften sich in Abhängigkeit des Durchmessers ändern [114]. Grundsätzlich zeichnet sich dieser Effekt dadurch aus, dass in einer Größenordnung von wenigen bis einigen hundert Nanometern ein Bereich beschritten wird, der zwischen der klassischen Physik und der Quantenmechanik eingeordnet werden kann.

Dieser Effekt tritt auch bei Nanofasern auf, wobei gilt, dass für Transporteigenschaften von Partikeln und Gasen die klassische Physik mit ihren mathematischen Betrachtungen ihre Gültigkeit verliert. Genauer ausgedrückt: im Bereich sehr dünner Fasern werden bestimmte Eigenschaften und Parameter so groß, dass sie nicht mehr vernachlässigt werden dürfen.

Dieser Bereich wird *Knudsen Bereich* bzw. *Knudsen Regime* genannt. Er zeichnet sich dadurch aus, dass Teilchen wie Gasmoleküle in diesem Bereich aufgrund von Diffusion seltener mit sich selbst kollidieren als mit den Begrenzungen, die durch den Raum gegeben werden. Im konkreten Fall von Faser-Vliesen heißt das, dass Partikel häufiger mit den Fasern in Kontakt treten als mit sich selbst. Der *Knudsen Bereich* bildet die Ergänzung zum klassischen (ordentlichen) Bereich und dem Übergangsbereich der *Diffusion*, um die Phänomene zu beschreiben die sich in der Größenordnung einiger Nanometer abspielen. Die einzelnen Diffusionsbereiche können anhand der *Knudsen Zahl* Kn unterschieden werden. Sie ist definiert als

$$Kn = \frac{\lambda}{r} \quad 2.14$$

wobei λ die mittlere freie Weglänge des Teilchens ist und r dem Faserradius entspricht. Da für Faser-Vliese nach Kapitel 2.2 gilt, dass die Porengröße proportional zu r ist, lässt sich anhand der *Knudsen Zahl* feststellen, wie das Verhältnis von Teilchen-Teilchen-Stößen zu Teilchen-Faser-Stößen ist. Man kann festhalten, dass für $Kn \ll 1$ *Diffusion* fast ausschließlich im klassischen Bereich stattfindet, wohingegen für $Kn \gg 1$ fast ausschließlich Stöße zwischen Teilchen und Fasern eine Rolle spielen und das System sich somit im *Knudsen Bereich* befindet. Für eine *Knudsen Zahl* von $Kn \approx 1$ sind beide Bereiche zu einem gewissen Teil zu berücksichtigen. Der Übergangsbereich liegt hier vor. Für alle drei Bereiche ist schematisch das Diffusionsverhalten von Teilchen in Faser-Vliesen in Abbildung 2.31 angegeben.

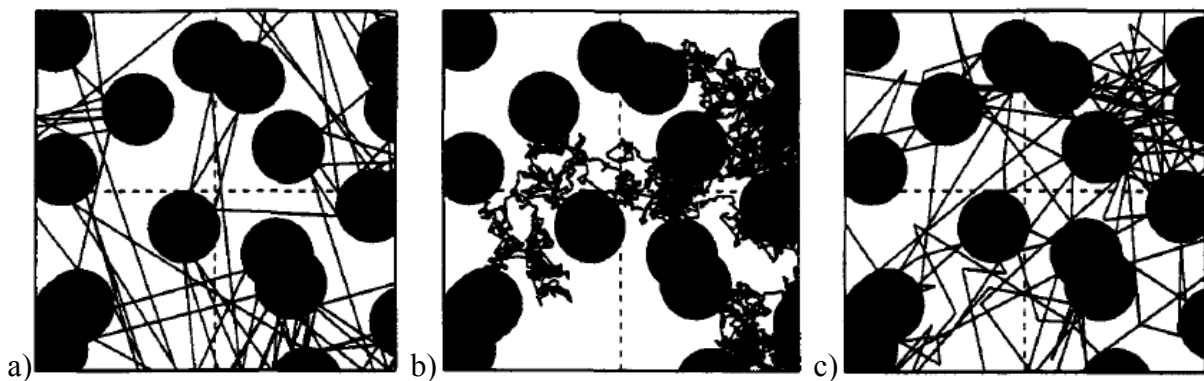


Abbildung 2.31: Querschnittsflächen durch simulierte Faser-Vliese mit unidirektional angeordneten Fasern [89]. Die Linien stellen die Trajektorien der Molekülbewegung aufgrund von *Diffusion* dar. Die *Knudsen Zahl* beträgt a) 100 im *Knudsen Bereich*, b) 0,02 im klassischen Bereich und c) 1 im Übergangsbereich.

Abbildung 2.31a zeigt das Diffusionsverhalten für $Kn = 100$. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Diffusion der Teilchen (schwarze Linien) hauptsächlich durch die Präsenz von Fasern beeinflusst wird. Es kommt nicht zu Zusammenstößen zweier Teilchen, um die Flugbahn zu beeinflussen. Auf der anderen Seite ist in Abbildung 2.31b deutlich die klassische *Diffusion* von Teilchen zu erkennen, wie sie im ordentlichen Regime vorzufinden ist. Die *Knudsen Zahl* beträgt 0,02. Daher sind fast ausschließlich die Teilchenkollisionen untereinander verantwortlich für das Diffusionsverhalten. In Abbildung 2.31c ist der Übergangsbereich angegeben mit $Kn = 1$. Hierbei ist zu erkennen, dass die Anzahl von Teilchen-Teilchen-Zusammenstößen in etwa genauso hoch ist wie die der Teilchen-Faser-Zusammenstöße. Da die Unterscheidung der einzelnen Bereiche durch die *Knudsen Zahl* erfolgt, kann man mit anderen Worten sagen, die Unterscheidung der Diffusionsbereiche erfolgt durch die Größe der Faserradien und die mittlere freie Weglänge λ . Für vorgegebene ideale Gase steht letzterer Parameter fest und ist abhängig von der Temperatur T , Druck p , Boltzmann-Konstante k_B und dem Teilchenradius σ_c .

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2\pi} \cdot p \cdot \sigma_c^2} \quad 2.15$$

Somit kann man z. B. für die Filtration von Luft unter Standardbedingungen eine mittlere freie Weglänge von $\lambda = 66$ nm annehmen. Daher ist erkennbar, dass eine *Knudsen Zahl* von 1 oder weniger ein Faserdurchmesser von 132 nm oder weniger benötigt wird. Da diese Größenordnung durch Elektrosponnen leicht zugänglich ist, wird deutlich, dass dem *Knudsen Bereich* und dem Übergangsbereich eine große Bedeutung zukommen muss. Die Veränderungen des Diffusionsverhaltens bedeuten Veränderungen der Transport- und Filtereigenschaften des Faser-Vlieses.

2.3.6 Slip-Flow und Non-Slip-Flow

Der Diffusionsbereich hängt stark zusammen mit dem sogenannten *Slip-Flow*. Darunter versteht man einen Bereich der *Diffusion*, in dem die klassischen Annahmen für den Teilchenfluss nicht mehr gültig sind, sondern durch die molekulare Natur des Teilchens stark mit beeinflusst werden. Dies tritt auf, sobald der Übergangsbereich oder der *Knudsen Bereich* erreicht wird, also ab einer *Knudsen Zahl* von ca. 1. Vorher gilt noch eine *Non-Slip-Flow* Annahme und ein kontinuierlicher Fluss entsprechend der *Navier-Stokes-Gleichung*.

Ab wann der *Slip-Flow* eintritt ist nicht konkret festgehalten, jedoch kann man annehmen, dass er für $Kn > 0,1$ bzw. spätestens ab $Kn > 0,25$ gilt [115].

Bei Eintreten des *Non-Slip-Flow* Effekts ist die Geschwindigkeit des Gases an der Faseroberfläche gleich null. Im Gegensatz dazu gilt für den *Slip-Flow* Bereich eine Geschwindigkeit von ungleich null. Aufgrund dieses Effekts gilt für kleine Fasern und hohe *Knudsen Zahlen* im *Slip-Flow* Bereich, dass der Widerstand an der Faser geringer wird und somit auch der Druckverlust. Gleichzeitig erhöht sich der Anteil an Teilchen, die in der Nähe der Fasern fließen. Dadurch können Filtereffizienzen aufgrund von *Diffusion*, *Interzeption* und *Impaktion* erhöht werden [116, 117]. Die Veränderung des Flusses um eine Faser mit Veränderung der *Knudsen Zahl* ist in Abbildung 2.32 zu erkennen.

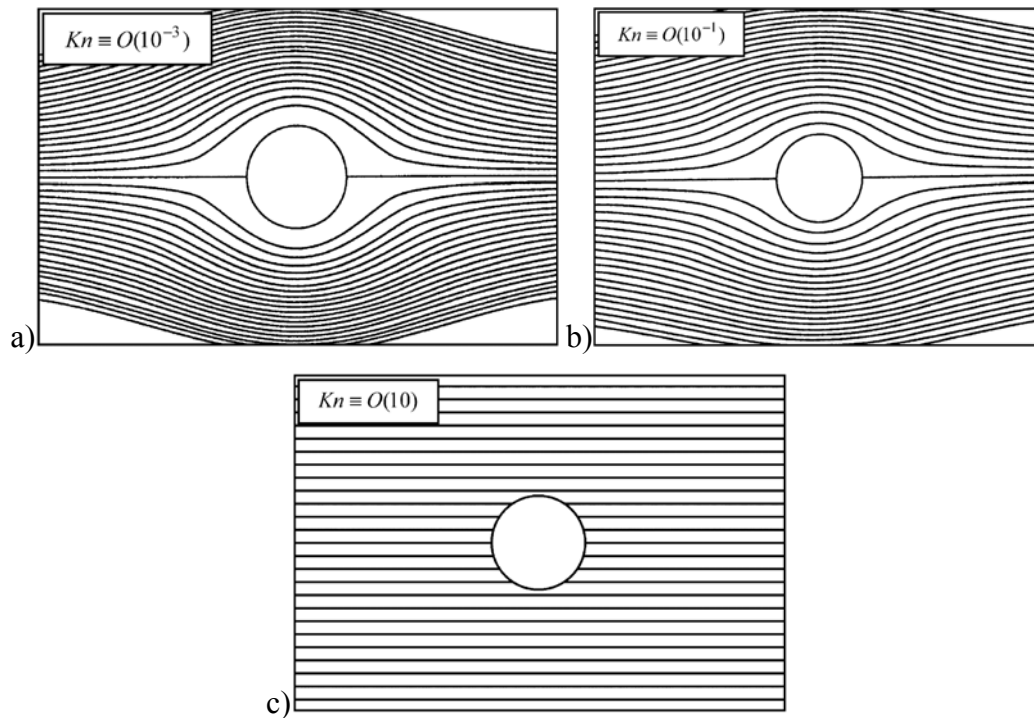


Abbildung 2.32: Das sog. *Kubawara* Strömungsfeld um eine Faser in einem Filter mit einer Porosität von $\varepsilon = 0,95$ [118, 119]. Die Flussbereiche liegen bei *Knudsen Zahlen* von a) 10^{-3} im klassischen Bereich, b) 10^{-1} im Übergangsbereich, c) 10 im *Knudsen Bereich*. Zu beachten ist die Veränderung der Strömungslinien, die von a) nach b) eine abnehmende Krümmung in der Umgebung der Faser erfahren, bis sie schließlich in c) vollständig parallel und ohne Krümmung verlaufen. Dieser Bereich stellt den *Slip-Flow* dar, bei dem die Faser keinen Einfluss mehr auf das Strömungsverhalten nimmt.

Dargestellt ist der Übergang vom *Non-Slip-Flow* zum *Slip-Flow* Effekt um eine einzelne Faser. Die Stromlinien des Gasflusses rücken immer näher an die Faseroberfläche. In Abbildung 2.32c sieht man deutlich, dass die Geometrie der Faser ihren Einfluss auf das Strömungsverhalten verliert. Die klassischen Annahmen gelten nicht mehr. Der *Knudsen Bereich* und somit der *Slip-Flow* Bereich sind erreicht. Diese Annahmen wurden in Simulationen überprüft, von denen zwei im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

2.3.7 Simulationen zu Nanofasern und Mikrofasern

Bisher wurden Effekte von Fasern und ihrer Parameter auf die makroskopischen Eigenschaften der Filter zwar vorgestellt (Kapitel 2.2 und 2.3), jedoch nicht die Besonderheiten der Diffusionsregime und des *Slip-Flow* hervorgehoben. Da dies aber für Nanofasern von Interesse ist, werden im Folgenden die Ergebnisse einiger Simulationen vorgestellt, die sich mit Nanofaser-Vliesen beschäftigen haben. Dabei werden sowohl reine Vliese als auch bimodale Kombinationen verschiedener Art betrachtet. Diese Simulationen wurden von Gradon et al. bzw. Tafreshi et al. durchgeführt [118, 120].

Von Letztgenannten wurden dabei Untersuchungen an nicht überlappenden Nanofasern bei geringer Gasflussgeschwindigkeit durchgeführt. Dabei wurden die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Filtereigenschaften von Aerosolen simuliert. Die Simulationsannahmen ergeben dabei eine sehr genaue Imitation von elektrogesponnenen Nanofaser-Vliesen, wie in Abbildung 2.33 gut zu erkennen ist.

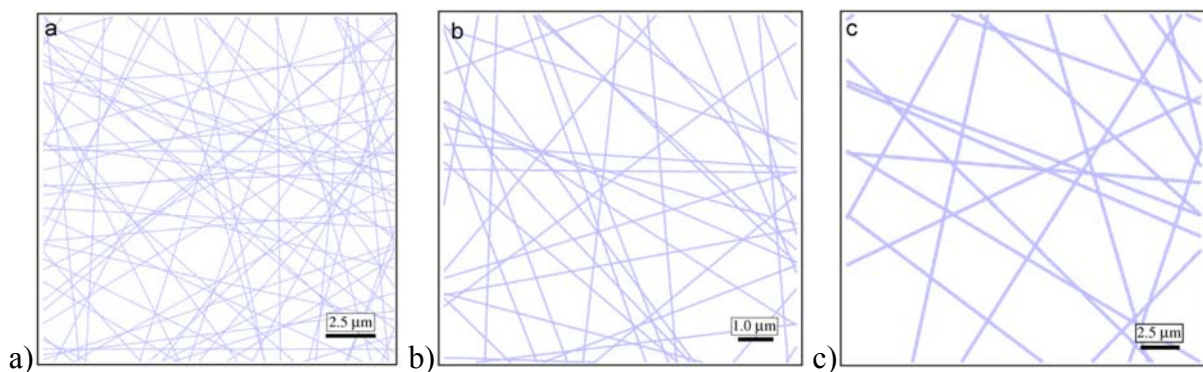


Abbildung 2.33: Draufsicht auf simulierte elektrogesponnene Faser-Vliese mit unterschiedlichen Faserdicken, a) 50 nm, b) 100 nm, c) 200 nm [118].

Man erkennt die ungeordnete Abscheidung einer zweidimensionalen Faserstruktur. Die Faserdurchmesser variieren zwischen 50 nm und 200 nm. Vergleicht man Abbildung 2.33 mit Abbildung 2.2b, offenbart sich eine sehr gute Übereinstimmung des Abscheidungsverhaltens. Tafreshi et al. erhielten für die gezeigten Faserstrukturen wesentliche Ergebnisse bezüglich ihrer Filtereffizienz, die in Abbildung 2.34 gezeigt sind. Für diese Simulationen wurden die Porositäten der unterschiedlichen Faser-Vliese variiert, um Vliesdicke und Druckverlust konstant zu lassen.

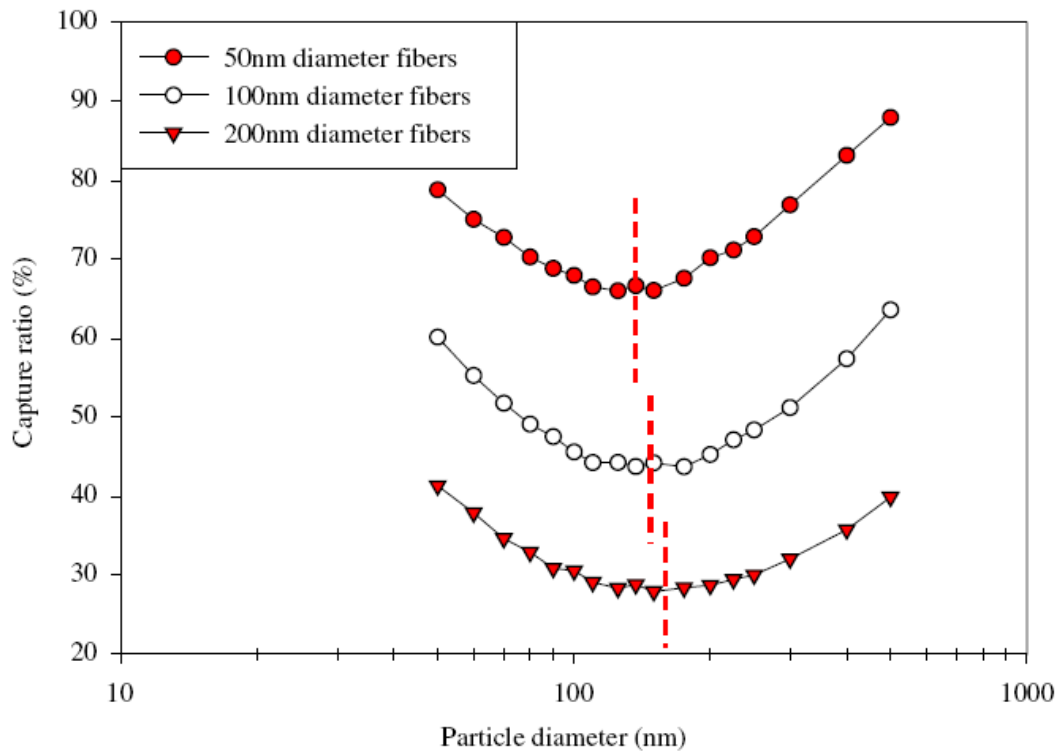


Abbildung 2.34: Filtereffizienz der in Abbildung 2.33 gezeigten simulierten Faser-Vliese in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser [118]. Die Porosität der Vliese wurde entsprechend angepasst, so dass alle die gleiche Vlieshöhe und den gleichen Druckverlust zeigen. Die rot gestrichelten Linien zeigen die Größe des Partikels, der die höchste Penetration durch den entsprechenden Filter zeigt.

Es tritt eine signifikante Erhöhung der Partikelfiltration mit Reduzierung der Faserdicke ein. Gleichzeitig verringert sich die Größe des am leichtesten durchdringenden Partikels (gestrichelte Linien). Berücksichtigt man, dass der Druckverlust immer konstant bleibt, wird deutlich, dass mit dünneren Fasern eine Erhöhung der Filtereffizienz eintritt.

Differenziert man die Filtrationsmechanismen in *Diffusion* und *Interzeption*, so wird evident, dass mit steigendem Partikeldurchmesser der Beitrag der *Interzeption* zur Filtrationseffizienz an Bedeutung gewinnt. Dies ist in Abbildung 2.35 exemplarisch für eine Faserdicke von 100 nm dargestellt und entspricht den Erwartungen aus Kapitel 2.3.3.

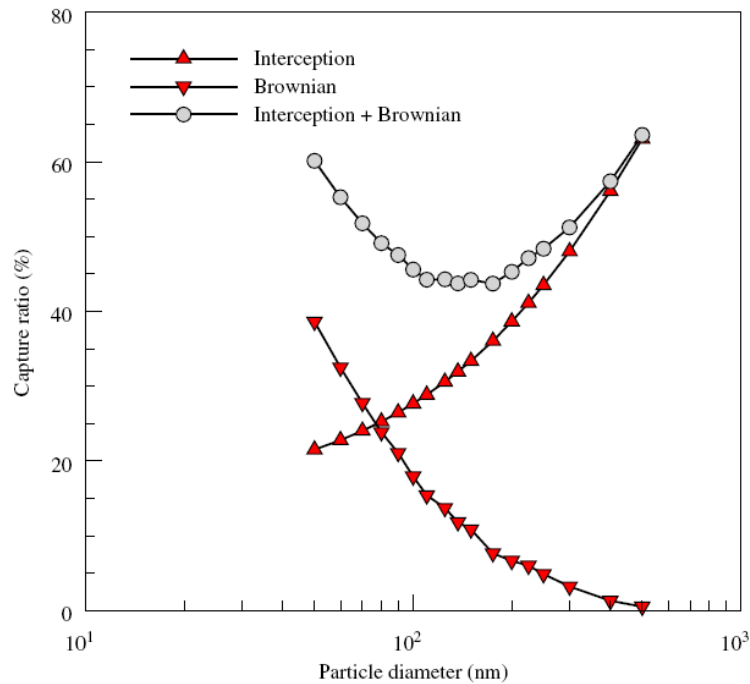


Abbildung 2.35: Einfluss der Filtrationsmechanismen *Diffusion* und *Interzeption* auf die Gesamteffizienz in Abhängigkeit der Partikeldurchmesser [118].

Gleichzeitig steigt der Anteil an *Diffusion* und somit die Gesamteffizienz mit Erhöhung der Temperatur (nicht abgebildet). Weiter haben Tafreshi et al. feststellen können, dass Partikel zunächst eine gewisse Penetration des Faser-Vlieses begehen und anschließend zu einem Filterkuchen in Richtung der Oberfläche agglomerieren. Dieses Verhalten ist schneller und ausgeprägter bei großen Partikeln.

Eine interessante Betrachtung zu bimodalen Faser-Vliesen ist von Gradon et al. gemacht worden. Sie haben versucht, typische Filterstrukturen zu simulieren, in denen Mikrofasern das Substrat für Nanofasern bilden [120]. Die Erkenntnisse dazu können für die Betrachtung der Experimente in Kapitel 3 genutzt werden.

Gradon et al. konnten zeigen, wie sich die Stromlinien, je nach Anordnung der Nanofaser vor der Mikrofasern, ändern (Abbildung 2.36). Dabei wird in ihrer Arbeit hauptsächlich die *Diffusion* betrachtet. Die daraus resultierende Filtereffizienz wird dabei als eine Funktion der sogenannten *Peclet Zahl* Pe abgebildet. Diese ist u. a. proportional zum Faserdurchmesser und ein Maß für das Strömungsregime. Im Bereich der *Diffusion* ist $Pe \approx 0$.

Es konnte festgestellt werden, dass die Filtereffizienz für Fasern höher ist, wenn sie sich direkt vor der Mikrofasern befinden (Abb. 2.36b), da sie dadurch dem Fluss direkt ausgesetzt werden und ein höherer Geschwindigkeitsgradient entsteht. Wenn die Faser sich in einem anderen Winkel dazu befindet sinkt die Effizienz (z. B. Abb. 2.36d). Gleichmaßen erhöht sich die Filtereffizienz mit der *Knudsen Zahl*, wie in Abbildung 2.3.4 dargestellt.

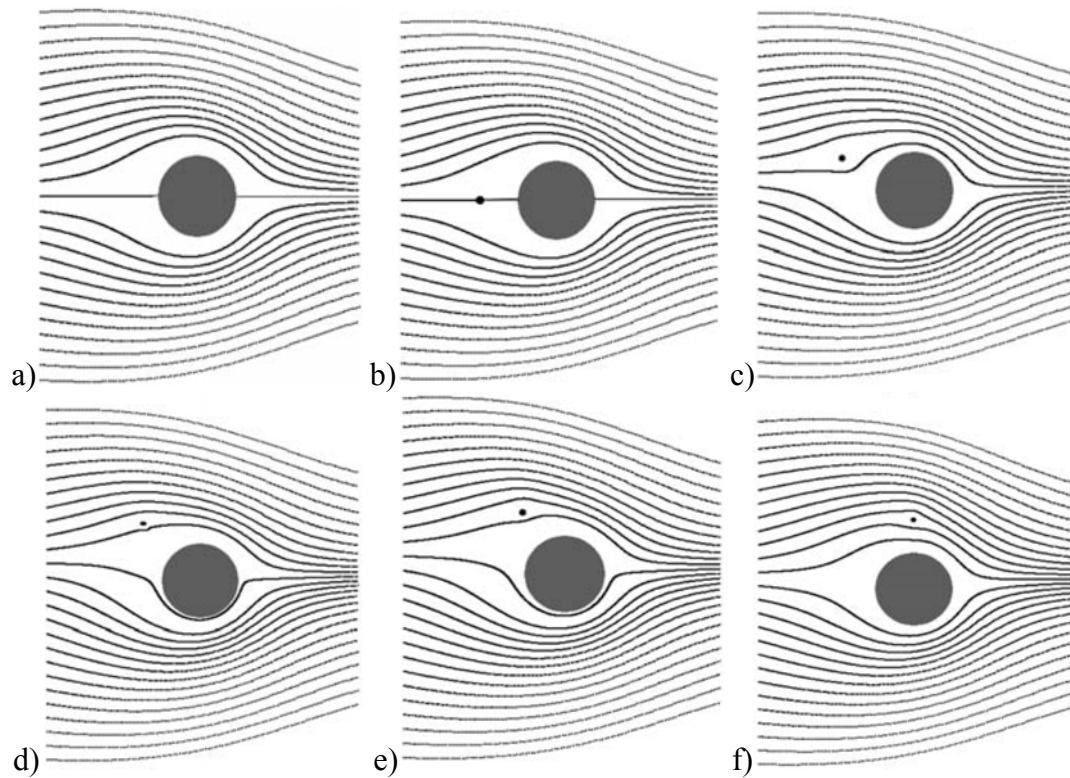


Abbildung 2.36: Simulation der Strömungslinien um eine Anordnung aus Nano- und Mikrofaser in Abhängigkeit der Anordnung der Fasern für $Kn = 1$. a) pure Mikrofaser, b)-f) Mikro- und Nanofaser mit unterschiedlichen Anordnungen, $\theta = 0^\circ$, $\theta = 30^\circ$, $\theta = 45^\circ$, $\theta = 60^\circ$, $\theta = 90^\circ$. Das Größenverhältnis der Fasern beträgt 1:64. Verändert nach [120].

Eine bisher noch unberücksichtigte Erkenntnis der Simulationen von Gradon et al. betrifft die Wechselwirkung der unterschiedlichen Fasern. Anhand von Abbildung 2.37 kann veranschaulicht werden, dass die Nanofaser Partikel stark attrahiert, während somit auf der Mikrofaser die Deposition verringert wird. Begründen lässt sich dies über das unterschiedliche Strömungsverhalten der Partikel um die Fasern. Dieser Effekt ist am stärksten wenn die Nanofaser direkt vor der Mikrofaser liegt (Abb. 2.37a). Befindet sich die Nanofaser in einem Winkel von 45° zur Mikrofaser (Abb. 2.37b), so verschwindet der Effekt und die Deposition der Partikel findet zu einem Großteil auf der Mikrofaser statt.

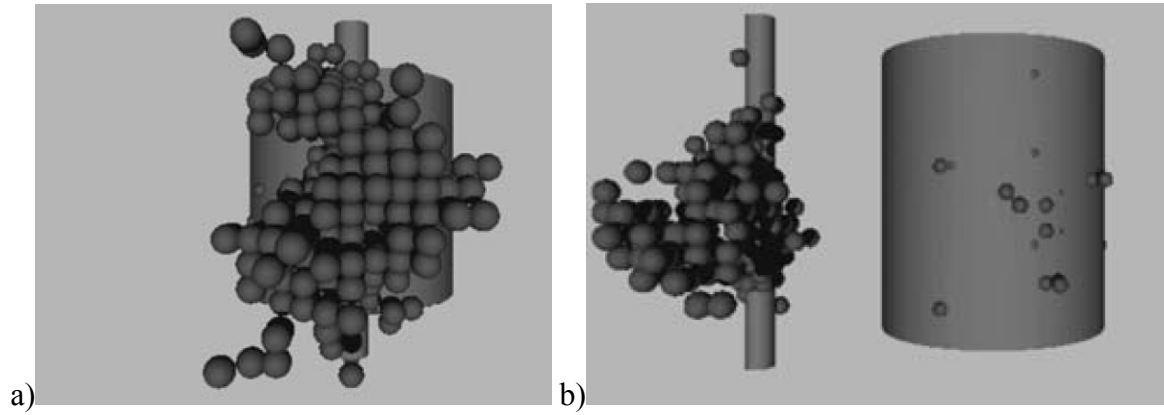
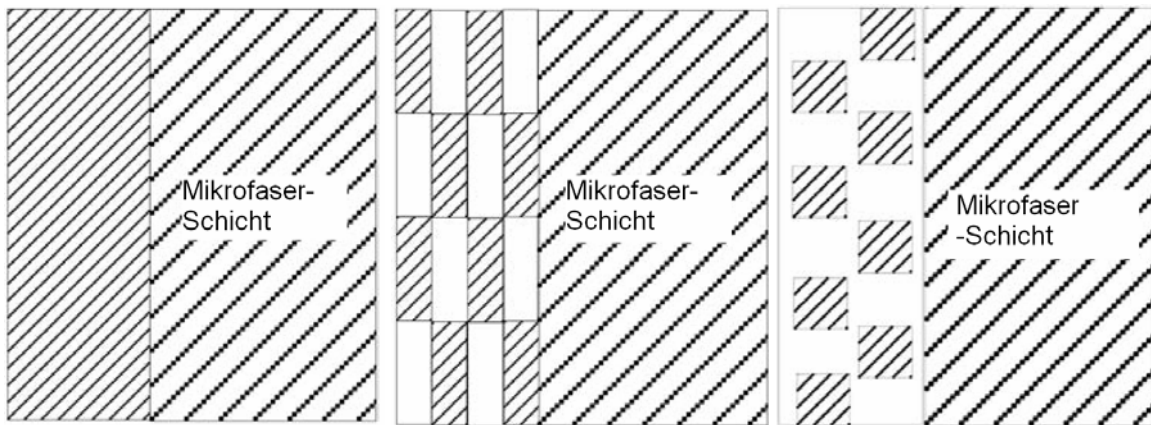
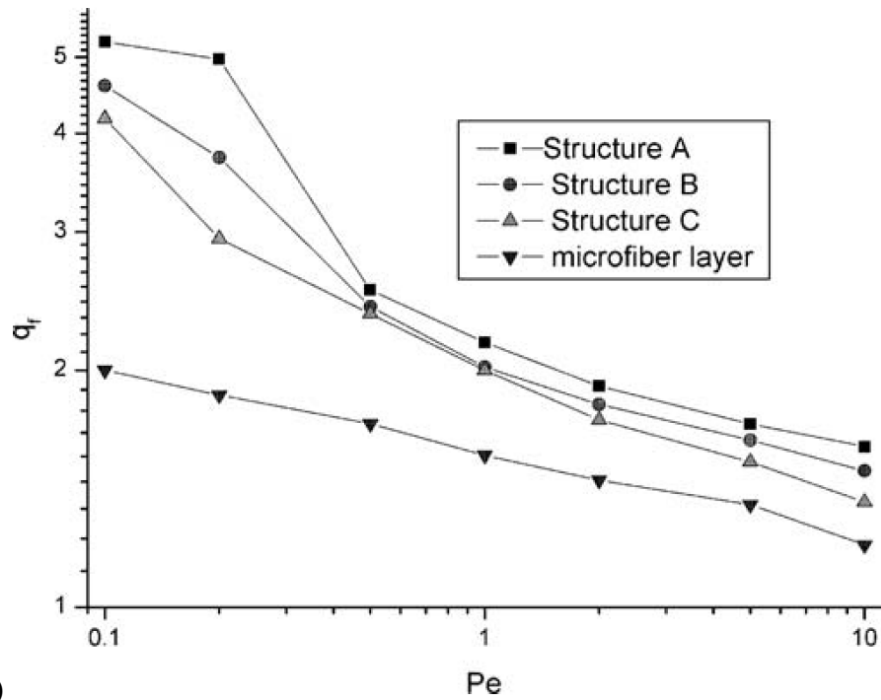


Abbildung 2.37: Draufsicht auf eine Simulation der Partikelabscheidung auf einer Anordnung aus Nano- und Mikrofasern in Abhängigkeit der Anordnung der Fasern für $Kn = 1$. a) Anordnung, $\Theta = 0^\circ$, b) Anordnung $\Theta = 45^\circ$. Nanofasern, die sich frontal zur Mikrofaser im Strömungsfeld befinden, tragen stärker zur Filtration bei. Verändert nach [120].

Weiterhin wurde untersucht, wie sich in Simulationen Nanofaser-Vliese verschiedener Architektur auf die Filtereffizienz auswirken. Dabei konnte festgestellt werden, dass sowohl der Druckverlust als auch die Filtereffizienz gegenüber puren Mikrofasern anstiegen, wie man es erwartet. Dies gilt sowohl für niedrige als auch für hohe *Peclet Zahlen*, oder anders ausgedrückt im Bereich der *Diffusion* als auch im Bereich der Konvektion. Um jedoch Aussagen über die Qualität der Veränderungen treffen zu können, wurde der Qualitätsfaktor

$$q_f = -\ln P_i \cdot \frac{\Delta p}{\Delta p_0} \quad 2.16$$

verwendet, in dem Druckverlust Δp und Filtereffizienz η (in $P_i = 1 - \eta$, mit P_i als Anteil der Partikel, die durch den Filter durchdringen) kombiniert werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.38 dargestellt.



b) Struktur A

Struktur B

Struktur C

Abbildung 2.38: a) Qualitätsfaktor q_f in Abhängigkeit von der Peclet Zahl Pe . A, B und C stellen Mikrofaservliese dar, die mit Nanofasern in unterschiedlicher Weise beschichtet wurden. Eine Erhöhung des Qualitätsfaktors durch Nanofasern ist offensichtlich. Je geringer Pe , desto stärker ist der Einfluss der Diffusion. Das Größenverhältnis der Fasern beträgt 1:64. b) Die unterschiedlichen Architekturen der Strukturen A, B und C. In den gestreiften Bereichen befinden sich Fasern, während die weißen Flächen leer sind. Verändert nach [120].

Struktur A-C stellen Mikrofasersubstrate mit Nanofaserschichten dar. Die Durchmesser der Fasern und die Vliesporositäten sind konstant, während die Architektur verändert wird (Abb. 2.38b). Nur Struktur A verfügte über eine homogene Verteilung der Nanofasern im Volumen der Schicht. Die Porosität beträgt 0,95. In Struktur B ist die Hälfte des Volumens frei von Fasern (Porosität von 1). Die mit Fasern gefüllten Bereiche besitzen eine Porosität von 0,9. In Struktur C ist nur ein Viertel des Volumens der Schicht mit Nanofasern gefüllt (Porosität von 0,8).

Man erkennt anhand von Abbildung 2.38a, dass sich ähnliche Qualitätsfaktoren für die drei Strukturen ergeben. Im Gegensatz dazu liegen die Werte für pure Mikrofasern deutlich niedriger. Besonders auffällig ist dies für niedrige *Peclet Zahlen*, bei denen *Diffusion* dominant ist. Es wird deutlich, dass Nanofasern eine Erhöhung der Filterqualität bieten.

Des Weiteren haben Gradon et al. untersucht, inwiefern die Größenordnung der Nano- und Mikrofasern einen Einfluss auf den Qualitätsfaktor haben (Abbildung 2.39). Sie fanden heraus, dass der höchste Qualitätsfaktor bei dünnen Nano- und Mikrofasern auftrat, was sie auf die Erhöhung der Oberfläche zurückführen. Die Zahlen in der Legende stellen die Größe der Fasern dar. Jedoch sind die Einheiten auf das Modellsystem für die Simulationen bezogen.

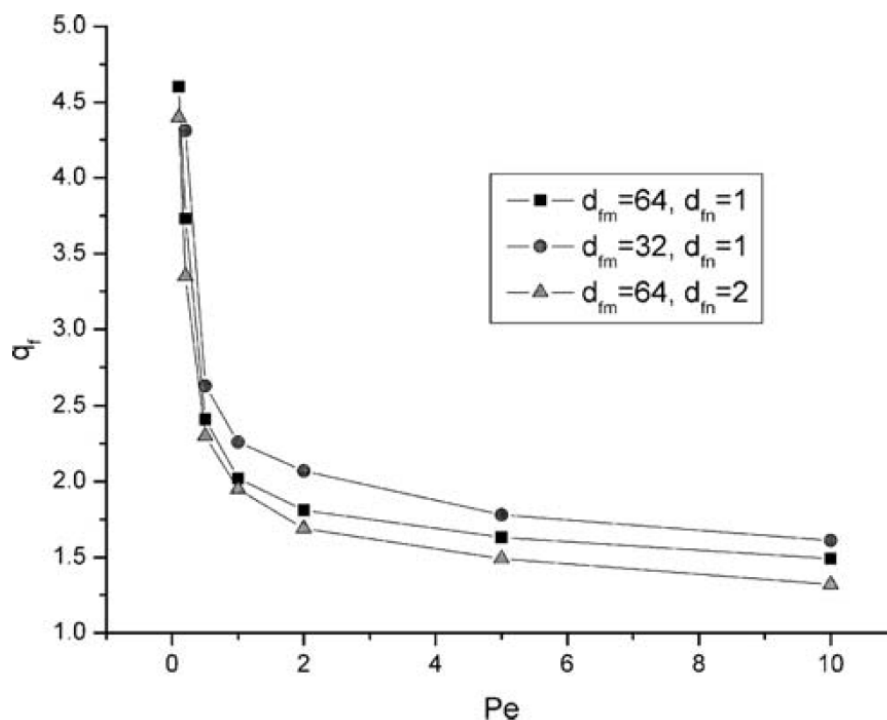


Abbildung 2.39: Qualitätsfaktor q_f in Abhängigkeit von der Peclet Zahl Pe [120]. Je geringer Pe , desto stärker ist der Einfluss der *Diffusion*. Die unterschiedlichen Kurven geben verschiedene Faserdurchmesser d_{fn} und d_{fm} der Nano- und Mikrofasern wieder. Niedrigere Zahlen stehen für dünnere Fasern.

Anhand der in diesem Unterkapitel zusammengefassten Theorien zur Filtration und entsprechender Simulationen sollen im Folgenden in dieser Arbeit die Experimente zu elektrogesponnenen Nanofaser-Vliese dargestellt und die erzielten Ergebnisse mit den oben skizzierten theoretischen Voraussagen verglichen werden. Bevor dies jedoch geschieht, sollen zunächst noch theoretische Konzepte, insbesondere zur *Kapillarflussporometrie*, dargestellt werden, die für die hier vorliegende Arbeit eine wesentliche Rolle spielen.

2.4 Charakterisierung poröser Strukturen

Für poröse Materialien und somit auch für Faser-Vliese ist es von grundsätzlicher Wichtigkeit Aussagen über die Gestalt und Größe der Poren zu erhalten. Für diese Charakterisierung stehen einige Methoden zur Verfügung deren Unterschiede und Gemeinsamkeiten kurz erklärt werden sollen.

2.4.1 Grundlagen der Porometrie und Porosimetrie

Eine dieser Methoden stellt die mikroskopische Herangehensweise dar, bei der die Techniken der Licht- und Elektronenmikroskopie oder Röntgenstreuung Verwendung finden. Diese Methode leidet unter dem Nachteil, dass nur kleine Bereiche der Probe untersucht werden können, welche eventuell nicht repräsentativ sind. Bisweilen ist sie zeit- und kostenintensiv.

Die zweite Methode bedient sich der makroskopischen Eigenschaften von größeren Proben. Übliche Techniken sind die Beladung mit Partikeln, Gasadsorption, Flüssigkeitsintrusion und Flüssigkeitsextrusion. Die letztgenannten Techniken zeichnen sich durch ihre kurze Messdauer aus, weshalb sie industriell oft verwendet werden. Im Zusammenhang dieser Arbeit findet ausschließlich die Flüssigkeitsextrusion Verwendung in Form der sogenannten *Kapillarflussporometrie* [121].

Unter *Porometrie* versteht man eine Messmethode mit deren Hilfe die Porendurchmesser in porösen Strukturen bestimmt werden können [122]. Entscheidender Unterschied zur *Porosimetrie* ist die Tatsache, dass aufgrund der physikalischen Grundlagen dieser Technik nur Porendurchmesser von vollständig durchgängigen Poren (*through pore*) gemessen werden können (Abb. 2.40a). Des Weiteren ermittelt sich der Durchmesser einer solchen Pore immer an ihrer engsten Stelle (*bottle neck*). Aussagen über die Porengeometrie lassen sich nicht treffen (Abb. 2.40b). Mithilfe der Porometrie lässt sich weiterhin der Durchmesser der größten Pore (*bubble point pore*), der mittlere Porendurchmesser (*mean flow pore*), sowie Gas- und Flüssigkeitspermeation bestimmt werden.

Nutzt man im Gegensatz dazu die Technik der *Porosimetrie*, kann man Aussagen über das Porenvolumen und die Porenvolumenverteilung erhalten. Dadurch können Aussagen über Porosität und Porenstruktur getroffen werden, die über die Erkenntnisse der *Porometrie*

hinausgehen. Es sind durchgängige (*through pore*) und einseitig zugängliche (*blind pore*) Poren messbar (Abb. 2.40a).

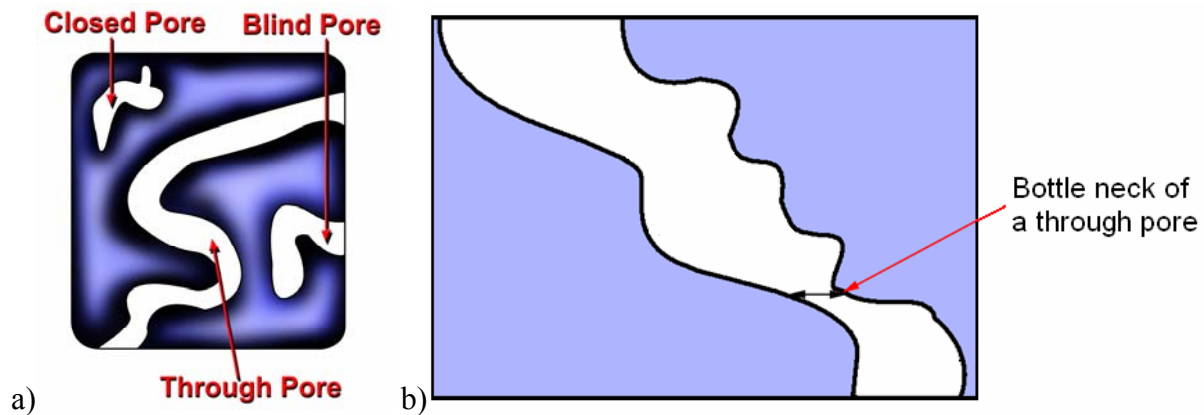


Abbildung 2.40: a) Schematische Darstellung der drei grundlegenden Porenarten in porösen Strukturen, geschlossene (*closed pores*), einseitig zugängliche (*blind pores*) und vollständig durchgängige Poren (*through pores*) [121]. b) Darstellung der engsten Stelle in einer durchgängigen Pore (*bottle neck*) [123]. Nur der Durchmesser dieser Pore kann mittels *Porometrie* bestimmt werden.

Die Funktionsweisen der einzelnen Charakterisierungsmethoden *Porometrie* und *Porosimetrie* sollen in dieser Arbeit nicht vorgestellt werden. Im Folgenden werden daher nur die Grundlagen und Mechanismen der verwendeten *Kapillarflussporometrie* explizit beschrieben.

2.4.2 Porenbestimmung mittels Kapillarflussporometrie

Mit der *Kapillarflussporometrie* können Porendurchmesser im Bereich von 0,013 bis 500 μm gemessen werden. Außerdem ist es mit ihr möglich, die oben erwähnten Eigenschaften zu messen, die durch *Porometrie* i. A. charakterisierbar sind. Dies ist möglich aufgrund der Messtechnik, die in zwei Schritte eingeteilt ist. Ein Schritt beinhaltet die Messung der Trockenkurve (*dry curve*). Diese Kurve wird ermittelt, indem ein stetig ansteigender Gasfluss durch die Probe erzeugt wird. Aufgrund der porösen Struktur und bekannten Flussgesetzen gilt, dass der Gasfluss mit zunehmendem Druck annähernd linear ansteigt. Der zweite Schritt ist der entscheidende, der dieser Methode ihren Namen gibt. Dazu wird die Messung mit ansteigendem Druck nochmals durchgeführt, wobei zusätzlich die Probe mit einer Flüssigkeit benetzt wird. Diese Messung wird Nasskurve (*wet curve*) genannt. Dazu eignet sich vor allem eine Flüssigkeit mit niedriger Oberflächenspannung, da so eine spontane und vollständige Benetzung der Oberfläche mitsamt ihrer Poren gewährleistet werden kann. Aufgrund der

Zusammenhänge zwischen Kapillarkräften und Oberflächenenergien unterschiedlicher Phasen ergibt sich für die Berechnung des Kapillarporendurchmessers D Gleichung 2.17.

$$D = \frac{4\gamma \cos \omega}{\Delta p} \quad 2.17$$

γ ist die Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit, ω der Kontaktwinkel und Δp der anliegende Differenzdruck. Wird nun ein bestimmter Druck erzeugt, so wird zu Beginn kein Gasfluss erzeugt, da sämtliche Poren benetzt sind. Wird nun der Druck weiter erhöht, so kommt es ab einem bestimmten Wert zu einem Freispülen der ersten und größten Pore (*bubble point pore*) und der Gasfluss setzt ein. Der entsprechende Druck ist abhängig von der Oberflächenspannung γ und gibt anhand von Gleichung 2.17 den Durchmesser der Pore wieder. Erhöht man nun weiter den Druck, so werden nach und nach kleinere Poren freigespült und der Gasfluss erhöht sich. Sobald sämtliche Poren frei von Benetzung sind, entspricht der Gasfluss der *wet curve* dem der *dry curve*.

Die Charakterisierung der Proben erfolgt somit durch Aufzeichnung und Auswertung der Daten zum Differenzdruck und der Gasstromraten der Faser-Vliese in feuchtem und zum Vergleich in trockenem Zustand. Eine exemplarische Messkurve ist in Abbildung 2.41 angegeben.

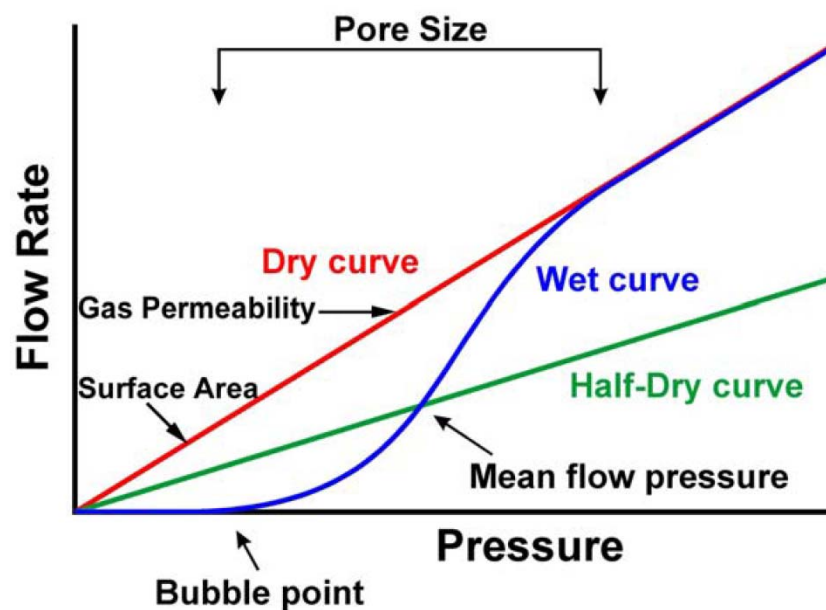


Abbildung 2.41: Idealisierte Fluss-Druck-Messkurve eines Kapillarflussporometers [124]. Die Porengrößenverteilung erhält man aus der *dry curve* (rot) und der *wet curve* (blau). Die halbierte *dry curve* (grün) schneidet die *wet curve* an dem Punkt, der *mean flow pressure* und *mean flow pore* angibt. 50% des Gasflusses durch die Probe dringt durch Poren, die größer sind als die *mean flow pore*. Permeabilität, *bubble point* und *surface area* können außerdem berechnet werden.

Anhand von Abbildung 2.41 können sowohl die größte Pore als auch der mittlere Porendurchmesser (*mean flow pores* berechenbar aus *mean flow pressure*) bestimmt werden. Außerdem kann die Durchmesservertelung der Kapillarporen anhand des Verlaufs der *wet curve* bestimmt werden. Je steiler sie ansteigt, desto diskreter ist die Distribution der Poren. Des Weiteren lassen sich weitere Eigenschaften berechnen wie zum Beispiel die umhüllende Oberfläche und die Permeabilität. Besonders die Permeabilität, die sich aus der *dry curve* ergibt, ist eine wesentliche Größe für die Betrachtung von porösen Materialien. Ihre Bestimmung mittels *Kapillarflussporometrie* soll im nächsten Kapitel erklärt werden.

2.4.3 Permeabilitätsbestimmung mittels Kapillarflussporometrie

Zur Ermittlung der Permeabilität einer porösen Probe nutzt die *Kapillarflussporometrie* den Zusammenhang zwischen Gasfluss und Differenzdruck, welcher sich in der *dry curve* manifestiert. Anhand von modifizierten Flussgesetzen, u. a. auf Basis des *Hagen-Poiseuille*-Gesetzes, kann dieser Zusammenhang für poröse Strukturen quantitative ermittelt werden. Die Permeabilität erhält man schließlich durch Umformung des Gesetzes von *Darcy*

$$k = \frac{F \cdot \mu \cdot h}{A} \Delta p \quad 2.18$$

F ist der Gasfluss pro Zeit bei entsprechendem Druck, μ steht für die Viskosität des Gases. h gibt die Dicke der Probe an, also die Abmessungen der Probe entlang des Gasstroms. A ist die Querschnittsfläche, Δp entspricht dem Differenzdruck. Die Permeabilität kann auch graphisch ermittelt werden. Sie entspricht der Steigung der *dry curve* in Abbildung 2.41. Neben einem linearen Verlauf dieser Kurve, existieren auch Materialien, welche kein solches ideales Verhalten aufweisen.

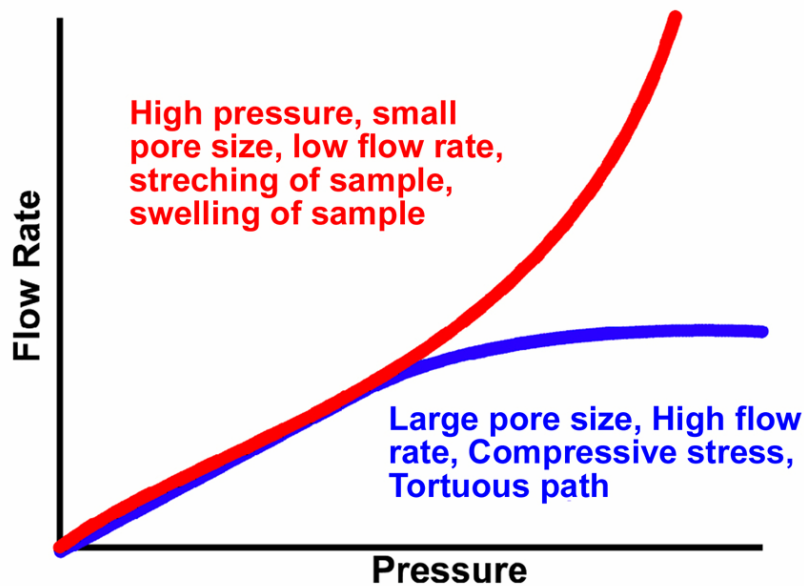


Abbildung 2.42: Nicht ideales Verhalten der Fluss-Druck-Kurve zweier poröser Materialien [125]. Die Kurven weichen vom anfänglich linearen Verlauf aufgrund von unterschiedlichen Parametern ab. Rote Kurve: hoher Druck, kleine Poren, geringe Flussrate, Strecken und Anschwellen der Probe. Blaue Kurve: große Poren, hohe Flussrate, kompressible Probe, hohe Tortuosität der Poren.

Es kann je nach Beschaffenheit der porösen Struktur zu einer Veränderung der *dry curve* mit zunehmendem Druck kommen. Dadurch verliert sie ihre Linearität und führt somit zu einer druckabhängigen Permeabilität (Abbildung 2.42). Geringe Porengröße und kleine Flussraten führen ebenso wie ein Strecken, Anschwellen oder Aufblähen der Probe oft zu einer konvexen Kurve mit ansteigender Permeabilität. Große Poren und hohe Flussraten, sowie kompressible Proben mit einer ausgeprägten Tortuosität (Gewundenheit der Kapillarporen, je höher die Tortuosität ist, desto mehr weicht die Porengeometrie von der geradlinigen Zylinderform ab.) zeigen ein auffällig konkaves Verhalten und somit eine abnehmende Permeabilität mit steigendem Druck.

Porometrische Methoden und speziell die *Kapillarflussporometrie* stellen effiziente Techniken zur Charakterisierung poröser Materialien dar. Speziell für Textilien und Filter eignen sich diese Methoden, weshalb einige namhafte Unternehmen und Forschungsgruppen bereits auf solche Analyseverfahren zurückgreifen [3, 111, 112].

3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In der hier vorliegenden Arbeit sollen ideale theoretische und reale experimentelle Betrachtungen von makroskopischen Eigenschaften poröser Strukturen verglichen werden. Faserstrukturen stehen hierbei klar im Vordergrund der Untersuchung. Zu solchen Strukturen gibt es eine Reihe von Theorien und Simulationen, die ausführlich in Kapitel 2 beschrieben worden sind. Gleichmaßen gibt es experimentelle Untersuchungen zu Faser-Vliesen, die in Korrelation zu diesen theoretischen Betrachtungen gebracht werden können. Allerdings sind diese Strukturen in einer Vielzahl an Parametern deutlich eingeschränkt. Es werden nur perfekt runde Fasern mit einheitlichem Durchmesser betrachtet. Außerdem werden eventuelle Besonderheiten der Diffusion an sehr dünnen Fasern nicht gesondert berücksichtigt. Deutlich äußert sich dies in der Tatsache, dass, trotz des immensen akademischen und industriellen Interesses, bislang noch keine solchen Untersuchungen zu elektrogesponnenen Faser-Vliesen vorliegen. Hierzu soll im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit ein Beitrag geleistet werden. Zunächst wird in Kapitel 3.1 anhand von homogenen, elektrogesponnenen Fasern mit unimodaler Durchmesser-Verteilung die Übertragbarkeit der Vorhersagen der theoretischen Modelle auf die Eigenschaften solcher Strukturen überprüft. Die Faser-Vliese sollen dabei möglichst den Restriktionen des idealen Systems standhalten. Daher werden möglichst unimodale und runde, glatte Fasern gesponnen.

Anschließend werden in Kapitel 3.2 unter Einbeziehung dieser Ergebnisse größere Abweichungen von den Restriktionen betrachtet, die beim Elektrospinnen häufig auftreten. Dies geschieht durch die Berücksichtigung von nicht idealen Fasermorphologien und der Untersuchung der Vliesdicke von Fasern mit Durchmessern im Nanometerbereich. Besonderheiten der makroskopischen Eigenschaften und eventuelle Abweichungen von den klassischen Zusammenhängen der Transporteigenschaften werden untersucht. Dabei werden typische Fälle der Anwendungsgebiete für Faser-Vliese mit einbezogen, welche in den bisherigen theoretischen Betrachtungen kaum beleuchtet werden. Diese sind konkret die Charakterisierung von mehrschichtigen heterogenen Systemen aus Fasern und Filtersubstraten, wie sie in der Filtrationstechnik gängig sind.

Schließlich wird in Kapitel 3.3 der Brückenschlag zu bisher gänzlich unbehandelten Vliesarchitekturen gemacht. Dazu werden heterogene, elektrogesponnene Faser-Vliese betrachtet. Die hier verwendeten Vliese zeigen eine bimodale Durchmesser-Verteilung. Es wird geprüft, ob die Modelle zu homogenen Faser-Vliesen auch für diesen Fall zutreffende

Voraussagen machen. Eine solche Untersuchung wurde bislang nirgends durchgeführt und fand in enger Zusammenarbeit mit Florian Loyal aus der Arbeitsgruppe Wendorff statt, auf dessen Diplomarbeit die in Kapitel 3.3 vorgetragenen Ergebnisse maßgeblich beruhen [139].

3.1 Homogene unimodale Faser-Vliese

Aufgrund der Vielfalt an variablen Parametern, die im Elektrospleinprozess Einfluss nehmen, wurde zunächst ein simples Modellsystem ausgewählt, welches erste Vergleichsmöglichkeiten mit den Monte Carlo Simulationen von Tomadakis et al. ermöglicht. Dazu sollten physikalisch und chemisch homogene Faser-Vliese erzeugt werden, die eine unimodale Verteilung des Faserdurchmessers zeigten. Diese Verteilung sollte idealerweise sehr schmal sein. Dies ist nötig, da in den theoretischen Arbeiten stets ein unimodaler, diskreter Faserdurchmesser betrachtet wird.

Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen eignet sich Polyacrylnitril (PAN) ausgezeichnet als Modellsystem. Dieses kann aus *N,N*-Dimethylformamid (DMF) versponnen werden. PAN stellt ein gutes System dar, da die Eigenschaften der erzeugten Fasern den Restriktionen des idealen, theoretischen Modells in guter Näherung standhalten. Dies lässt sich aus bekannten Arbeiten zu PAN schließen [126 - 131]. PAN weist neben Fasern mit kreisförmigem Querschnitt weitere geeignete Eigenschaften auf. Es bilden sich – unter den üblichen Spinnbedingungen – keine Poren, Bänder oder andere Morphologien. Verdickungen sind nur bei geringen Konzentrationen bekannt. Polyacrylnitril lässt sich außerdem sehr gut und bei relativ hohen Flussraten verspinnen. Es zeigt sich üblicherweise weder ein Verstopfen der Kanüle noch Tropfenbildung. Dies ist insofern von Bedeutung, da im Laufe dieser Arbeit eine Versuchsreihe an großen Faser-Vliesen gesponnen werden musste, die möglichst frei von Spinnartefakten wie Polymertropfen oder Verschmelzungen waren. Polyacrylnitril stellt für diese Arbeit weiterhin das Polymer der Wahl dar, da es durch Variation der Polymerkonzentration einen sehr breiten Bereich an Faserdurchmessern eröffnet, die durch Elektrospleinnen erhalten werden können.

Nach Auswahl des Polymersystems sollte nun eine Untersuchung der zugänglichen Morphologien vollzogen werden. Dabei müssen zum einen die übrigen Spinnparameter, allen voran die Prozessparameter, evaluiert werden. Zum anderen müssen die erhaltenen Morphologien auf Durchmesser und strukturelle Auffälligkeiten untersucht werden, ehe mit der Betrachtung der makroskopischen Eigenschaften begonnen werden kann.

Vliesarchitektur der unimodalen Faser-Vliese

Wie oben erwähnt, wurde erwartet, dass PAN glatte Fasern ohne auffällige Morphologien zeigt. Weiterhin sollten die Fasern nicht überlappen oder verschmelzen, sondern in einer 2-D Architektur vorliegen, wie sie in Kapitel 2.2 vorgestellt wurde. Um diese Annahmen zu überprüfen, wurden verschiedene Konzentrationen von PAN in DMF angesetzt, wie in Kapitel 5 angeführt. Neben der Konzentration wurden noch Parameter wie der Elektrodenabstand, die angelegte Spannung und die Flussrate variiert, um ausreichend Informationen über die Einflüsse auf die Faserbildung zu erhalten. Die homogenen Vliese wurden stets in Anlage 1 und auf einen rotierenden Drehteller gesponnen (siehe Kapitel 5). Zwar war diese Restriktion für die Herstellung dieser Vliese nicht notwendig, es erwies sich jedoch für die Interpretation und Validität der Ergebnisse als hilfreich, da spätere Versuchsreihen nur in dieser Apparatur hergestellt werden konnten. Zur genauen Untersuchung der Vliesarchitektur wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen angefertigt, von denen eine Auswahl in Abbildung 3.1 zu finden sind.

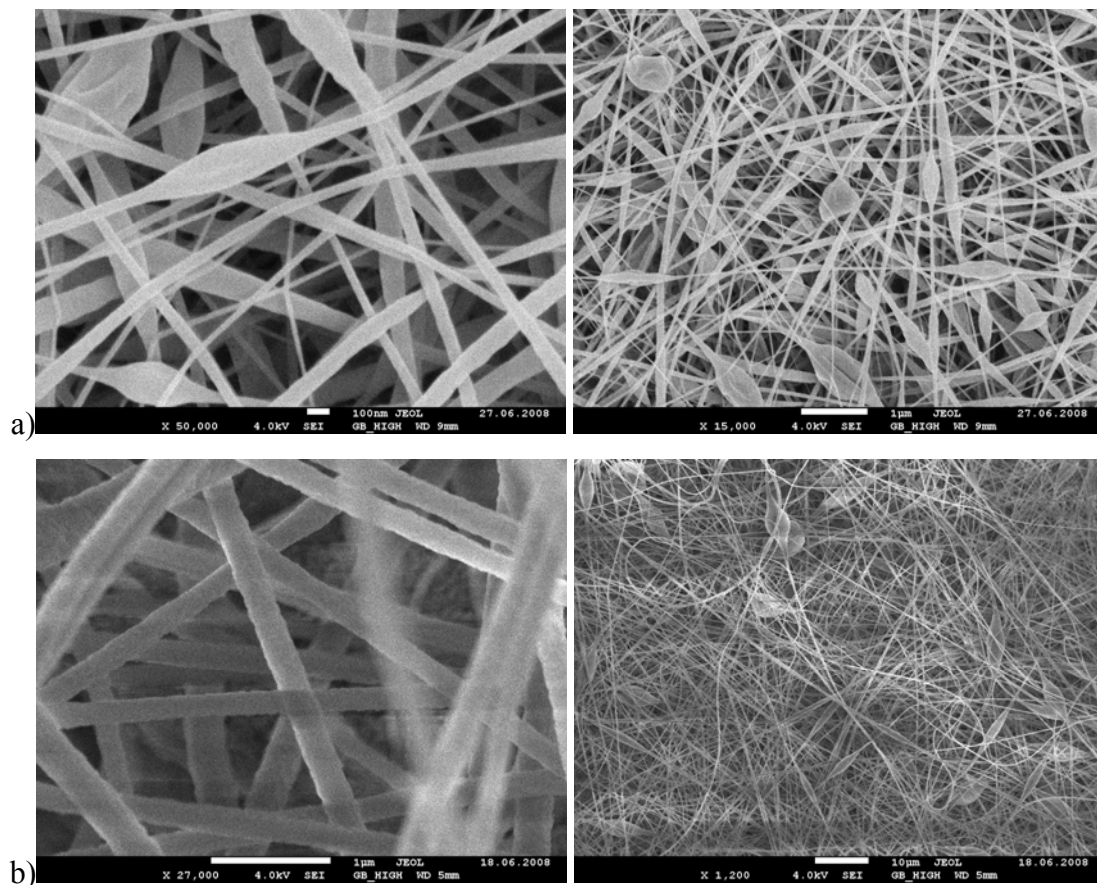


Abbildung 3.1: REM-Aufnahmen von elektrogesponnenen homogenen PAN-Vliesen. a) 5%wt PAN. b) 7%wt PAN. c) 11%wt PAN. Mit zunehmender Konzentration verringert sich das Auftreten von *beads*. Weiterhin liegen die Fasern glatt und ohne erkennbare Poren vor. Es kommt nicht zu Koaleszenz. Das Elektrosponnen ergibt nicht überlappende Fasern. In den Vergrößerungen lässt sich die 2-D Architektur der Vliese erkennen. Spannung, Elektrodenabstand und Flussrate spielen keinen signifikanten Einfluss.

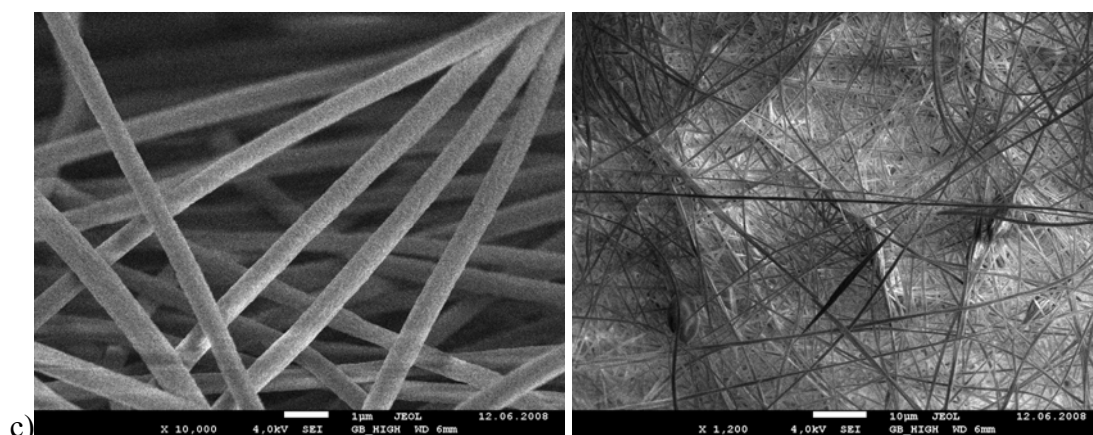


Abbildung 3.1 (Fortsetzung): REM-Aufnahmen von elektrogesponnenen homogenen PAN-Vliesen. a) 5%wt PAN. b) 7%wt PAN. c) 11%wt PAN. Mit zunehmender Konzentration verringert sich das Auftreten von *beads*. Weiterhin liegen die Fasern glatt und ohne erkennbare Poren vor. Es kommt nicht zu Koaleszenz. Das Elektrosponnen ergibt nicht überlappende Fasern. In den Vergrößerungen lässt sich die 2-D Architektur der Vliese erkennen. Spannung, Elektrodenabstand und Flussrate spielen keinen signifikanten Einfluss.

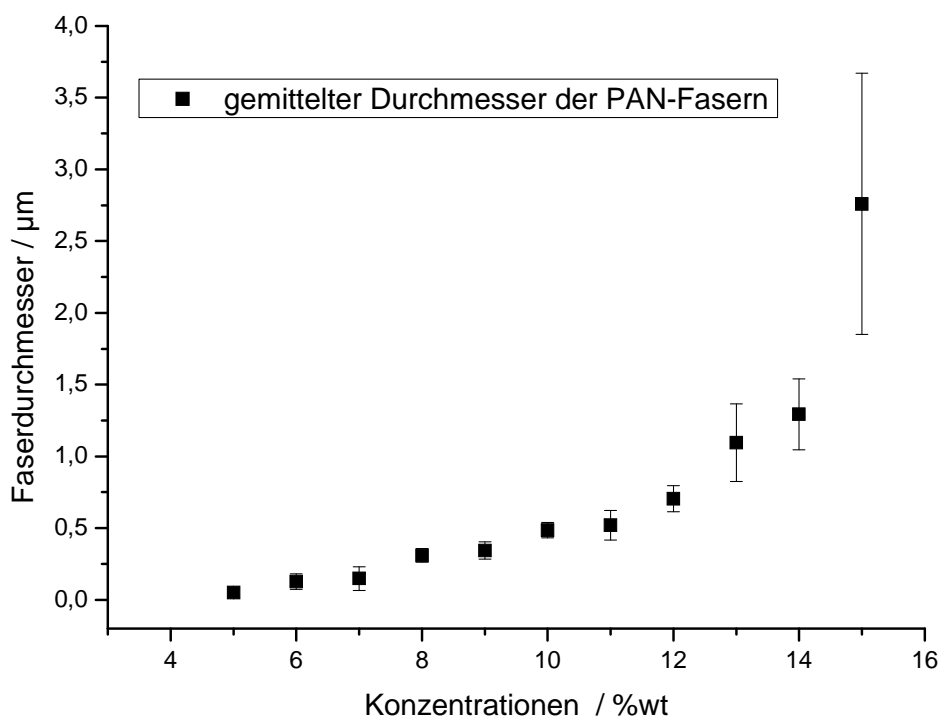
Für die Untersuchung der Vliesarchitektur wurden ganzzahlige Konzentrationen von 5%wt bis 15%wt verwendet. Es ließ sich feststellen, dass die Faserstruktur keine Koaleszenz zeigte. Es kam nicht zu einer Verschmelzung von mehreren Fasern, weshalb die erhaltenen Vliese in guter Näherung als nicht überlappende Fasern betrachtet werden können (siehe Kapitel 2.2). Weiterhin erhielt man aufgrund des Elektrosponnprozesses eine räumlich anisotrope Faserstruktur, da sich das Vlies Schicht für Schicht aufbaute. Es entstand somit ein dreidimensionales Faser-Vlies mit einer 2-D Architektur gemäß Abbildung 2.12. Die Fasern waren in parallel aufeinanderliegenden Ebenen zufällig orientiert. X- und Y-Achse (Faserebenen) zeigten Isotropie, während sich das Vlies in Z-Richtung (Ebene der Vliesdicke) anders verhielt. Diese Erkenntnisse waren von großer Bedeutung, da sie den theoretischen Rahmen eingrenzten, in dem die weiteren Experimente stattfinden sollten.

Weiterhin ließ sich sagen, dass stets relativ glatte, runde Fasern erhalten wurden, die keine Poren aufwiesen. Lediglich aufgrund von *beads* wich die Struktur der Fasern von dem ideal kreisförmigen Querschnitt ab, der in der Theorie vorgegeben ist. Diese Verdickungen traten erwartungsgemäß nur bei geringen Konzentrationen auf. Ab einer Konzentration von 7%wt war die Dichte an *beads* bereits so gering, dass Lösungen dieser Konzentration für die weiteren Experimente als untere Toleranz gewählt wurde. Als Obergrenze galten Lösungen mit einer Konzentration von 14%wt, da sie einen kritischen Bereich für die kontinuierliche Herstellung von PAN-Faser-Vliesen angab. Eine weitere Konzentrationserhöhung resultierte in einem Verstopfen der Kanüle. Die übrigen betrachteten Parameter führten nur zu unwesentlichen Einflüssen auf das Spinnergebnis. Zwar sind Koaleszenz von Fasern bei geringen Elektrodenabständen oder hohen Flussraten bekannt, jedoch wurden solch extreme

Parameterwerte in dieser Arbeit nicht verwendet, weshalb die Konzentration der einzige signifikante Einflussparameter blieb.

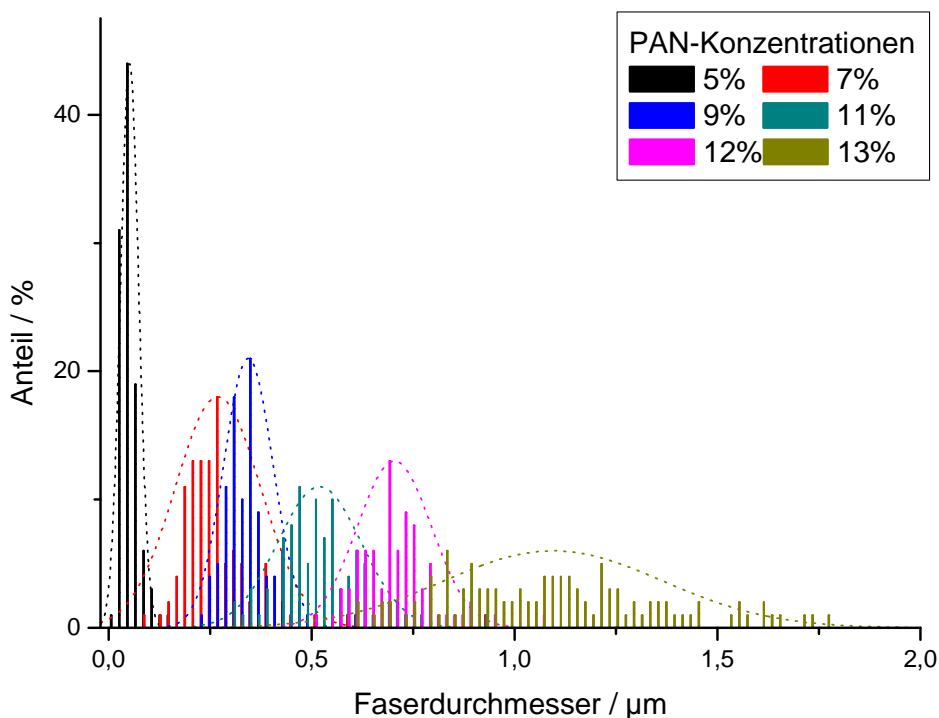
Faserdurchmesser und Durchmesserverteilung

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden die Faserdurchmesser der gesponnenen PAN-Vliese bestimmt. Es musste immer berücksichtigt werden, dass durch das Elektrosponnen immer Verteilungen von Faserdurchmessern erhalten wurden, während die idealen Faser-Vliese der theoretischen Betrachtungen nur von einem einheitlichen Faserdurchmesser ausgingen. Daher ist neben dem mittleren Faserdurchmesser, der sich aus einer Vielzahl an Messungen ergab, auch die Verteilung der Faserdurchmesser von großer Bedeutung für die Interpretation der Experimente. Zur Bestimmung dieser Werte wurden weitere REM Aufnahmen angefertigt, wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Der mittlere Faserdurchmesser und die Verteilung wurden graphisch aus einer Vielzahl an Messungen ermittelt (siehe Kapitel 5). Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 3.2 angegeben.



a)

Abbildung 3.2: Graphische Darstellung a) der mittleren Faserdurchmesser und b) der entsprechenden Durchmesserverteilungen von PAN für verschiedene Polymerkonzentrationen. Es lässt sich eindeutig ein Anstieg des mittleren Faserdurchmessers mit zunehmender Konzentration feststellen. Gleichzeitig nimmt die Standardabweichung zu. Die Verteilung der Durchmesser wird breiter. Die Werte der Messungen sind in Tabelle 3.1 angegeben.



b)

Abbildung 3.2 (Fortsetzung): Graphische Darstellung a) der mittleren Faserdurchmesser und b) der entsprechenden Durchmesserverteilungen von PAN für verschiedene Polymerkonzentrationen. Es lässt sich eindeutig ein Anstieg des mittleren Faserdurchmessers mit zunehmender Konzentration feststellen. Gleichzeitig nimmt die Standardabweichung zu. Die Verteilung der Durchmesser wird breiter. Die Werte der Messungen sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Das Verhalten, das Polyacrylnitril zeigt, ist für einige Polymere bekannt. Mit zunehmender Konzentration werden die gesponnenen Fasern dicker. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Faserdurchmesser ist nicht notwendigerweise linear, sondern kann höherer Ordnung sein, was in einem konvexen Verlauf der Durchmesserwerte deutlich wird. Ein solches Verhalten scheint auch bei PAN aufzutreten. Gleichzeitig werden die Durchmesserverteilungen mit steigender Polymerkonzentration breiter (Abb. 3.2b). Die erhaltenen Faserdurchmesser schwankten zwischen 52 ± 22 nm für 5%wt und 2760 ± 911 nm für 15%wt. Die Werte für 7%wt und 14%wt beliefen sich auf 148 ± 83 nm und 1293 ± 247 nm. Es konnte somit ein großer Bereich an Faserdurchmessern abgedeckt werden, welcher von ca. 100 bis 1300 nm reichte. Dadurch sollten neben den Zusammenhängen der theoretischen Modelle aus Kapitel 2.2 ebenso vermutete Besonderheiten des Permeationsverhaltens aus Kapitel 2.3 bei sehr geringen Faserdurchmessern untersucht werden. Bei den Untersuchungen musste berücksichtigt werden, dass dicke Fasern, vor allem mit Durchmessern von über 1 µm, aufgrund der breiteren Durchmesserverteilung stärkere Abweichungen von den Annahmen des idealen Modells zeigten.

Tabelle 3.1: Zusammenhang zwischen Polymerkonzentration c , Porosität ε und Faserdurchmesser d der elektrogesponnenen unimodalen PAN-Faser-Vliese.

| $c /$ %wt | ε | $d /$ nm |
|--------------|---------------|----------------|
| 5 | n/a | 52 ± 22 |
| 6 | n/a | 126 ± 54 |
| 7 | 0,87 | 148 ± 83 |
| 8 | 0,84 | 309 ± 48 |
| 9 | 0,86 | 344 ± 60 |
| 10 | 0,86 | 486 ± 55 |
| 11 | 0,83 | 520 ± 103 |
| 12 | 0,83 | 704 ± 91 |
| 13 | 0,82 | 1095 ± 271 |
| 14 | 0,83 | 1293 ± 247 |
| 15 | n/a | 2760 ± 911 |

Für den Vergleich der experimentell bestimmten Eigenschaften realer Faser-Vliese mit den Vorhersagen der idealen theoretischen Modelle spielt dies eine große Rolle, da somit zwar unimodale Faser-Vliese erhalten werden. Die Durchmesser der Fasern sind jedoch nur für niedrige Konzentration – und somit Faserdurchmesser – annähernd diskret und einheitlich. Die Restriktionen der Monte Carlo Simulationen gelten somit nur für geringe Faserdurchmesser elektrogesponnener Fasern in guter Näherung. Dicke Fasern zeigen deutliche Abweichungen, was bei den Vergleichen der Ergebnisse berücksichtigt werden muss.

Herstellung der homogenen Nanofaser-Vliese

Aufgrund der oben erhaltenen Ergebnisse zu den Parameterbestimmungen konnten nun Reihen von Faser-Vliesen angefertigt werden, deren makroskopische Eigenschaften bestimmt wurden. Dabei wurde nur die Konzentration der Polymerlösung variiert, während die übrigen Parameter möglichst konstant gelassen wurden, um eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Faserdurchmesser zu ermöglichen. Die Faser-Vliese wurden in Konzentrationsbereichen zwischen 7 und 14%wt gesponnen. Dazu wurde Anlage 1 wie oben beschrieben verwendet. Der Elektrodenabstand wurde stets auf ca. 20 cm gehalten, während die Spannung an der Kanüle 15 kV betrug. Die Flussrate wurde den Viskositäten der Lösungen so angepasst, dass ein schnelles, aber stabiles Spinnen ohne Tropfenbildung möglich war. Die versponnenen Lösungsvolumina lagen bei ca. 3 mL und wurden so gewählt, dass für alle Faser-Vliese möglichst gleiche Vliesdicken erhalten werden konnten. Die erhaltenen Faserdurchmesser entsprachen den in Abbildung 3.2 beschriebenen.

Für die weiteren Untersuchungen der makroskopischen Eigenschaften der Faser-Vliese reichten Angaben zu Faserdurchmesser und Vliesarchitektur alleine nicht aus. Weiterhin benötigte man Aussagen zu Vliesdicke respektive Porosität, um die wichtigen Charakteristika in Korrelation zu den theoretischen Erwartungen zu bringen. Daher wurden im Laufe dieser Arbeit verschiedene Methoden zur Vliesdickenbestimmung erprobt.

Bestimmung der Vliesdicken

Für wichtige Transporteigenschaften poröser Strukturen, wie die Permeabilität oder die Porosität, spielt die Vliesdicke eine entscheidende Rolle. Ohne Bestimmung der Vliesdicke ist eine Berechnung der Porosität nicht möglich. Gleichmaßen ist die Permeabilität direkt abhängig von der Dicke des Vlieses. Daher war es von großer Wichtigkeit eine möglichst exakte Ermittlung zu erhalten. Diese Ermittlung war nicht trivial, da sehr leicht eine Scherung, Quetschung oder anderweitige Veränderung des Faser-Vlieses auftreten konnte. Diese Veränderung konnte elastischer oder unelastischer Natur sein, abhängig von anderen Eigenschaften des Vlieses. Deshalb war es notwendig, eine Messmethode zu finden, mit welcher das Faser-Vlies kaum beeinflusst wurde.

Um dies zu überprüfen, wurden drei verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Vliesdicke ausgewählt, die Untersuchung am Laser Scanning Mikroskop (LSM), die Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop und die Messung mit einer Mikrometerschraube. Alle genannten Methoden zeigten Vor- und Nachteile.

Mit dem **LSM** konnten Querschnitte analysiert und auf Höhenunterschiede untersucht werden. Dabei wurde durch das Material durchgescannt und schichtweise Bilder der Struktur aufgenommen. Durch dieses Scannen konnte die Differenz zwischen dem Null-Level und der obersten Faserschicht ermittelt werden. Diese entsprach der gesuchten Vliesdicke. Ein Beispiel einer LSM-Aufnahme ist in Abbildung 3.3 angegeben.

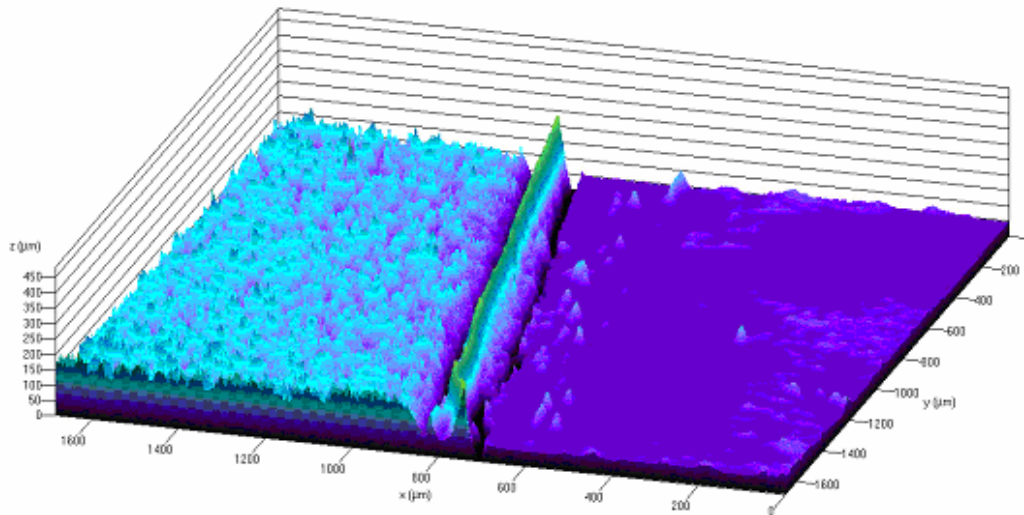


Abbildung 3.3: Beispiel einer LSM-Aufnahme eines Faser-Vlieses [126]. Zur Bestimmung der Vliesdicke wurde das Vlies geschnitten. Die Schnittkante ist deutlich erkennbar. Gleichzeitig ist eine Beeinträchtigung des Vlieses an dieser Stelle ersichtlich. Aufgrund des großen Messbereichs ist die Vliesdicke dennoch an anderen Stellen gut bestimmbar (linke Seite). Die Vlieshöhe in diesem Fall beträgt 50 µm.

Die Dickenbestimmung mit dem LSM stellte eine geeignete Analysemethode dar, da mit ihr ein Areal untersucht werden konnte, das weit über die Schnittkante des Vliesquerschnitts hinausging. Dadurch blieb der Einfluss eventueller Quetschungen und Scherungen gering. Allerdings ist das betrachtete Areal nicht groß genug, als dass makroskopisch auftretende Uneinheitlichkeiten berücksichtigt werden konnten. So stellte sich heraus, dass es von großer Bedeutung für die Ermittlung der Vliesdicke war, in welchem Abstand zum Zentrum des Faser-Vlieses die Probe entnommen wurde. Dies lag an der statistischen Verteilung der entstehenden Fasern im *whipping envelope cone*. Die Fasern wurden auf dem Kollektor vorzugsweise in der Mitte unter der Kanüle abgeschieden. Betrachtet man das Vlies an dieser Stelle, so sollte sich dort die größte Vliesdicke zeigen und nach außen hin ein fallender Gradient entwickeln. Weiterhin musste festgestellt werden, dass Faser-Vliese, die auf Aluminium oder Silizium-Träger gesponnen wurden, nach dem Querschnitt einen Hohlraum zwischen Vlies und Träger aufwiesen. Dieser Hohlraum schien zum einen aus dem Schnitt selbst, zum anderen aus einer intrinsischen Spannung der Fasern im Vlies entstanden zu sein. Nichtsdestotrotz konnte durch Messungen am LSM geeignete Werte für die Vliesdicken erhalten werden.

Um die mit dem LSM gewonnenen Aussagen über die Vliesdicke zu verifizieren, wurden Querschnitte der Faser-Vliese unter dem **Rasterelektronenmikroskop** betrachtet. Dabei wurde sich an Ergebnissen von Holzmeister orientiert [34], jedoch mit dem Unterschied, dass

die Vliesproben in eine Polymermatrix eingearzt und anschließend Querschnitte erzeugt wurden. Die genaue Präparation der Proben ist in Kapitel 5 ausführlich beschrieben. Die erzeugten Querschnitte wurden bei geringer Vergrößerung unter dem REM betrachtet, so dass die obere und untere Schicht der Fasermatte erkannt werden konnten. Anhand der planaren Orientierung der Fasern konnte die Z-Achse (die Raumrichtung der Vliesdicke) bestimmt werden. Ein Beispiel eines solchen Bildes ist in Abbildung 3.4a dargestellt.

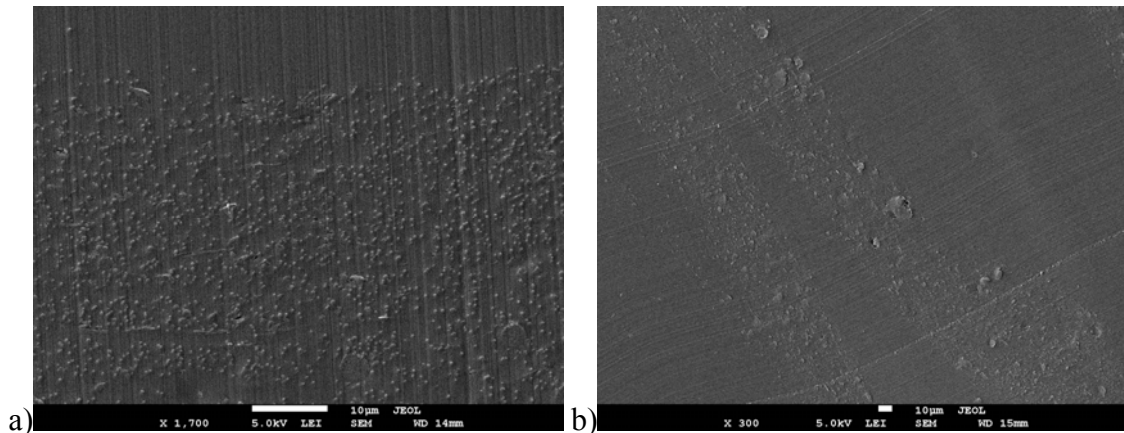


Abbildung 3.4: REM-Aufnahme eines Querschnitts durch ein Faser-Vlies. Das Vlies wurde vorher eingearzt. a) Das Vlies weist eine kompakte Struktur im Querschnitt auf. Die Vliesdicke lässt sich somit leicht durch die obere und untere Begrenzung bestimmen. b) Das Faser-Vlies ist unterteilt in mehrere Schichten, die voneinander gelöst sind und Hohlräume bilden. Dadurch wird die Bestimmung der Vliesdicke erschwert.

Anhand von Abbildung 3.4a kann sehr gut die Querschnittsstruktur der 2-D Faser-Vliese erkannt werden. Da durch das Einarzen die Vliese eine höhere mechanische Stabilität gegenüber Quetschung und Scherung erhalten, wurde erwartet, dass das Schneiden die strukturelle Integrität des Vlieses nicht oder nur minimal veränderte. Dies stellte geeignete Bedingungen für eine exakte Bestimmung der Vliesdicke dar.

Allerdings musste bei Betrachtung unterschiedlicher, eingearzter Faser-Vliese teilweise festgestellt werden, dass die Vliese Hohlräume aufwiesen. Dies äußerte sich weitestgehend darin, dass sich die 2-D Architektur der elektrogesponnenen Vliese in Schichten trennte, so dass Lufteinschlüsse oder Harz die Faserebenen auseinander drückte (siehe Abb. 3.4b). Diese Tatsache führte zu einer Erschwerung der Ermittlung der Vliesdicken. Zusammen mit dem hohen Zeitaufwand der Messungen unter dem Elektronenmikroskop und der Veränderung der Vliesdicke mit dem *whipping envelope cone* ergab sich die Erkenntnis, dass die elektronenmikroskopische Untersuchung ein probates Mittel zur exakten Überprüfung der Vliesdicke in Stichproben ist. Für eine ständige Kontrolle eignet sie sich jedoch nicht.

Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Methode zu Bestimmung der Vliesdicke zurückgegriffen. Diese Methode nutzt die mechanische Messung der Dicke der Vliese aufgrund der elastischen Eigenschaften und dem resultierenden Druck bzw. Drehmoment. Zur Bestimmung der Vliesdicke diente eine **Mikrometerschraube**. Die genaue Vorgehensweise und die Spezifikationen der Mikrometerschraube sind in Kapitel 5 beschrieben.

Die Untersuchung mit diesem Messgerät zeigte einige Vorteile. So konnte zeitsparend die Dicke eines Faser-Vlieses an vielen Stellen ermittelt werden, um den Einfluss der Positionierung der Probe auf dem Kollektor bestimmen zu können. Durch eine große Stichprobe für jede untersuchte Probe konnten Fehler und Unebenheiten der Vliese verringert werden. Weiterhin war es möglich, Proben, die für spätere Analysemethoden genutzt werden sollten, direkt zu messen; dies war am REM oder LSM nicht möglich.

Zwar zeigte die Messung mit der Mikrometerschraube Vorteile, es blieb jedoch zweifelhaft, ob die Qualität der Aussagen anhand dieser relativ groben Methode litt. Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse, die mit der Mikrometerschraube ermittelt wurden, mit den Vliesdickenbestimmungen an LSM und REM verglichen. Es zeigte sich, dass es nur geringfügige Abweichungen der Werte in der Größenordnung von einigen Prozent voneinander gab. Diese Abweichungen lagen in einer tolerierbaren Größenordnung. Anhand der Tatsache, dass sowohl bei LSM- als auch REM-Messungen Fehler und Hohlräume auftraten, waren diese Werte als akzeptabel einzuschätzen. Deutlich konnte man das an dem Vergleich des ausgeübten Druckes der Mikrometerschraube erkennen. Dieser lag bei ca. 156 kPa und sollte für ein Vlies aus Nanofasern zu einer geringen elastischen Verformung führen. Eventuell auftretende Quetschungen wurden als Hohlräume zwischen den Faserebenen gedeutet, die dadurch verringert wurden. Erklärbar wurde dies durch die Untersuchung der Permeationseigenschaften, bei denen Drücke von bis zu 5 bar auf die Faser-Vliese wirkte, ohne eine merkliche Veränderung der ermittelten Vliesdicke zu verursachen. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Untersuchungen der makroskopischen Eigenschaften die Messmethode mit der Mikrometerschraube als suffizient erlassen und genutzt. Der Vorteil dieser Methode eröffnete sich in der Berechnung der Porosität, da hier eine makroskopische Probe des Faser-Vlieses benötigt wurde, welche an allen Stellen vermessen werden musste.

Bestimmung der Porositäten

Die Porosität stellt ein zentrales Charakteristikum bei der Betrachtung der makroskopischen Eigenschaften von Faser-Vliesen dar. Fast alle in Kapitel 2.2 angeführten Zusammenhänge sind in Abhängigkeit der Porosität aufgetragen. Wichtige Größen wie der Porendurchmesser oder die innere Oberfläche hängen direkt von ihr ab. Daher war es notwendig, die Porosität der elektrogesponnenen Faser-Vliese exakt zu bestimmen. Da die Porosität der Proben direkt mit der Vliesdicke zusammenhängt, musste dies unter Berücksichtigung der oben genannten Besonderheiten der Vliesdicke geschehen.

Die Porosität eines Faser-Vlieses ist gegeben durch ihr Verhältnis aus Porenvolumen und Gesamtvolumen.

$$\varepsilon = \frac{V_{Por}}{V_{Ges}} = \frac{V_{Ges} - V_{Faser}}{V_{Ges}} \quad 3.1$$

Durch Umformung der Gleichung und einfache physikalische Zusammenhänge lässt sich die Porosität ausrechnen. Dazu benötigt man lediglich die Maße des Probenkörpers zur Berechnung des Gesamtvolumens.

$$V_{Ges} = l \cdot b \cdot h \quad 3.2$$

l , b und h geben die Länge, Breite und Dicke des Faser-Vlieses an. Somit konnte über eine einfache Messung der Dimensionen das Gesamtvolumen erhalten werden. Die kritische Größe stellte dabei die Vliesdicke dar, welche wie oben beschrieben ermittelt wurde. Länge und Breite der Probe konnten ausreichend genau mit einer Schieblehre bestimmt werden, wenn das vermessene Vlies groß gewählt wurde (im Bereich von cm^2). Dadurch wurde ein Fehler minimiert. Das Faservolumen erhielt man über die Beziehung

$$V_{Faser} = \frac{m_{Faser}}{\rho} \quad 3.3$$

Um die Masse zu ermitteln, wurde eine Feinwaage verwendet. Aus den erhaltenen Volumina konnten genaue Werte für die Porosität von Faser-Vliesen berechnet werden. Aufgrund der gewählten Mittel blieb ein Restfehler der Berechnung. Dieser stellte sich jedoch aufgrund der mathematischen Zusammenhänge aus Gleichung 3.1 als sehr gering und vernachlässigbar

klein heraus, sobald Porositäten im Bereich von 0,8 oder höher erreicht wurden. Eine Quetschung des Vlieses um beispielsweise 50% der Originaldicke bedeutet bei einer resultierenden Porosität von 0,9 einen Fehler von ca. 3%. Die ermittelten Porositäten für homogene, elektrogesponnene PAN-Vlies sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1 zeigt den Zusammenhang zwischen Konzentration und Faserdurchmesser. Die Zunahme der Durchmesser und Standardabweichungen mit steigender Polymerkonzentration ist deutlich. Gleichzeitig zeigt Tabelle 3.1, dass zwischen der Porosität der Faser-Vliese und den Faserdurchmessern kein erkennbarer Zusammenhang besteht. Die Porositäten treten in einem engen Bereich zwischen 0,82 und 0,87 auf. Dies ist in Übereinstimmung mit bisherigen Untersuchungen [34], die Porositäten von 0,8 oder mehr prognostizierten. Weiterhin lässt sich sagen, dass die Porosität unabhängig vom Faserdurchmesser ist. Zwar bedeuten große Fasern ein größeres Porenvolumen zwischen Fasern, da sich die Volumina aber gemäß Gleichung 3.1 linear mit dem Faserdurchmesser erhöhen, ergibt dies ein konstantes Verhältnis von V_{Por} und V_{Ges} , das unabhängig vom Durchmesser ist. Dieses Ergebnis steht in direktem Einklang mit den theoretischen Erwartungen von Tomadakis et al., deren Simulationen ergaben, dass die Porosität unabhängig vom Faserdurchmesser sein sollte. Für unimodale, nicht überlappende, elektrogesponnene Nanofaser-Vliese mit 2-D Architektur kann dies somit bestätigt werden. Nachdem nun die Porosität der Faser-Vliese ermittelt wurde, wurden weitere makroskopische Eigenschaften untersucht.

Bestimmung der Porendurchmesser

Bei der Bestimmung der Porendurchmesser musste berücksichtigt werden, dass es unterschiedliche Definitionen von Porenstrukturen gibt. Die hier relevanten wurden in Kapitel 2.2 und 2.4 vorgestellt. Aufgrund der verschiedenen Porenarten existieren unterschiedliche Charakterisierungsmethoden, die in dieser Arbeit Anwendung fanden. Für Kapillarporen (*mean flow pores* und *bubble point pores*) stellte die Kapillarflussporometrie eine geeignete Methode dar.

Im Gegensatz dazu war die Bestimmung des Porendurchmessers nach Tomadakis et al. (*mean interception length \bar{d}*) mit Problemen verbunden. Es musste zunächst eine geeignete Methode entwickelt werden, um unbeeinträchtigte Querschnitte durch die Probe zu erhalten. Dazu wurde anfangs versucht, die Proben mechanisch zu schneiden, was zu einer Quetschung der Proben führte. Nachdem das Einfrieren in flüssigem Stickstoff und anschließendes Schneiden oder Brechen ebenfalls keine geeigneten Ergebnisse lieferte, konnte nach einer

Reihe an Experimenten ein geeignetes Verfahren gefunden werden, welches in Kapitel 5 ausführlich beschrieben ist. Dieses Verfahren beruht auf dem langsamen Einharzen der Faser-Vliese in eine Polymermatrix. Die ausgehärteten Proben wurden anschließend sauber geschnitten. Das Verfahren wurde bereits oben angeführt und für die Vliesdickenbestimmung verwendet.

Ein weiteres Problem der Bestimmung der *mean interception length* bestand darin, dass kein geeignetes Programm zum Auswerten der Querschnitte vorlag, welches die Vorgehensweise der Simulationen imitierte. Deshalb wurde für die Querschnittsanalysen zur Bestimmung des Porendurchmessers (*mean interception length*) eine Vereinfachung angewendet. Diese ist in Kapitel 5 beschrieben und beruht auf der Tatsache, dass das Faser-Vlies anisotrop in einer Dimension ist. Somit mussten in Richtung der Z-Achse (Richtung der Vliesdicke) separate Messungen zur Ermittlung der Faser-Faser-Abstände durchgeführt werden. X- und Y-Richtung (Richtungen der Faserebenen) sollten aufgrund der statistischen Abscheidung der Fasern isotrop sein. Daher wurde nur eine dieser Richtungen bestimmt, jedoch zweimal, so dass für beide Dimensionen Ergebnisse erhalten wurden. Dies war nötig, da durch den Querschnitt eine dieser Raumrichtungen nicht zugänglich war.

Beispiele solcher Querschnitte und die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

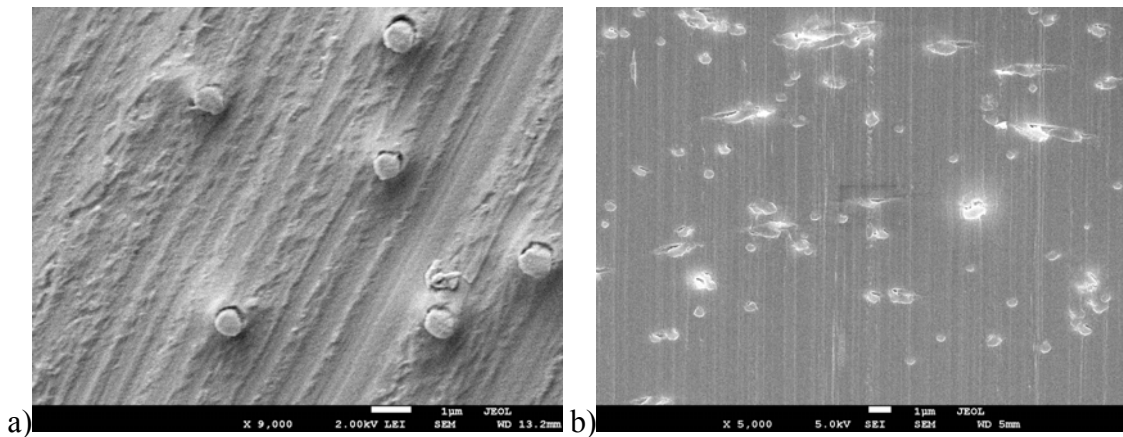
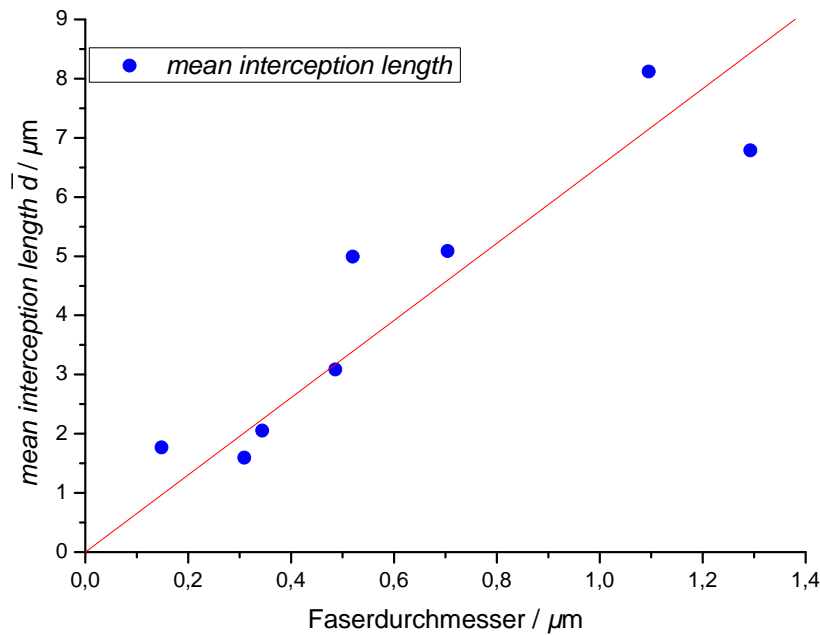


Abbildung 3.5: a) REM-Aufnahme eines Querschnitts durch ein eingeharztes Vlies. Die Fasern wurden ohne starke Beeinträchtigung durchtrennt. Die *mean interception length* \bar{d} kann aus den Faser-Faser-Abständen ermittelt werden. b) REM-Aufnahme eines Querschnitts durch ein eingeharztes Vlies. Die Fasern wurden mit starker Beeinträchtigung durchtrennt. Es sind Bereiche zu erkennen, die die elliptischen, gequetschten Faserquerschnitte zeigen. c) Graphische Auftragung der *mean interception length* gegen den Faserdurchmesser. Es ist eine klare Abhängigkeit zwischen den Porendurchmessern und den Faserdurchmessern festzustellen. Dieser Zusammenhang scheint annähernd linear zu sein. Die Werte der Messungen sind in Tabelle 3.2 angegeben.



c)

Abbildung 3.5 (Fortsetzung): a) REM-Aufnahme eines Querschnitts durch ein eingearztetes Vlies. Die Fasern wurden ohne starke Beeinträchtigung durchtrennt. Die *mean interception length* \bar{d} kann aus den Faser-Faserabständen ermittelt werden. b) REM-Aufnahme eines Querschnitts durch ein eingearztetes Vlies. Die Fasern wurden mit starker Beeinträchtigung durchtrennt. Es sind Bereiche zu erkennen, die die elliptischen, gequetschten Faserquerschnitte zeigen. c) Graphische Auftragung der *mean interception length* gegen den Faserdurchmesser. Es ist eine klare, scheinbar lineare Abhängigkeit zwischen den Porendurchmessern und den Faserdurchmessern festzustellen. Dieser Zusammenhang scheint annähernd linear zu sein. Die Werte der Messungen sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Anhand von Abbildung 3.5 lassen sich deutlich die Strukturen der Vliesquerschnitte erkennen (Abb. 3.5a). Weiterhin ist offensichtlich, dass eine Beeinträchtigung der Fasern an den Querschnitten zu einer Quetschung und einem Fließen des Polymers führt (Abb. 3.5b). Dadurch wurde die Auswertung der *mean interception length* erschwert. Abbildung 3.5b zeigt außerdem die zweidimensionale Architektur der elektrogesponnenen Vliese. Die elliptischen Form der Faserquerschnitte und das Fließen verlaufen in einer Raumrichtung. Dies spricht dafür, dass die Fasern in planaren Schichten abgeschieden werden. Andernfalls müssten solche Formen auch in senkrechter Richtung (Z-Richtung, orthogonal zur Vliesebene) vorkommen.

In Abbildung 3.5c sind die ermittelten *mean interception lengths* \bar{d} gegen den Faserdurchmesser aufgetragen. Es ist ein linearer Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser und \bar{d} zu erkennen. Die Abweichungen sind auf die Stichprobengröße und das Messverfahren zurückzuführen. Dennoch stellen die erhaltenen Werte verwertbare Ergebnisse dar. Die experimentellen Resultate bestätigen in guter Übereinstimmung die Voraussagen der theoretischen Modelle.

Neben den *mean interception lengths* \bar{d} wurden auch Porendurchmesser bestimmt, wie sie in vielen Anwendungsgebieten eine Rolle spielen. Dies waren die Kapillarporen (siehe Kapitel 2.4). Man konnte zwischen den mittleren Kapillarporen (*mean flow pores*) und den größten Kapillarporen (*bubble point pores*) der Vliese unterscheiden. Im Verlauf dieser Arbeit wurden beide Arten bestimmt und mit den übrigen Porendurchmessern verglichen. Es muss berücksichtigt werden, dass die nun angeführten Porendurchmesser nicht in den theoretischen Modellen von Tomadakis et al. betrachtet wurden.

Die Kapillarporen wurden bestimmt, wie in Kapitel 5 beschrieben. Dazu diente eine speziell dafür vorgesehene Messapparatur, ein Kapillarflussporometer. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.6 graphisch dargestellt.

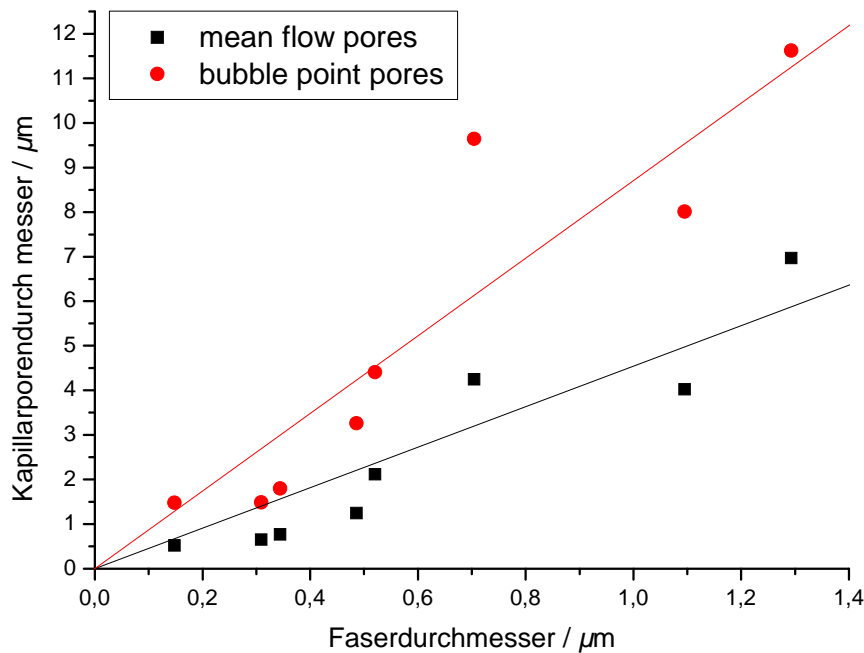


Abbildung 3.6: Graphische Auftragung der verschiedenen Kapillarporendurchmesser gegen den Faserdurchmesser. Es ist eine klare Abhängigkeit zwischen den Porendurchmessern und den Faserdurchmessern festzustellen. Dies gilt sowohl für die mittleren Porendurchmesser (*mean flow pores*), als auch für die größten Poren (*bubble point pores*). Der Zusammenhang scheint annähernd linear zu sein. Die Werte der Messungen sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Anhand der in Abbildung 3.6 angeführten Messergebnisse lassen sich Aussagen zum Verhalten der Kapillarporen in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser treffen. Vergleicht man die Ergebnisse aus den Abbildungen 3.5 und 3.6, so erkennt man, dass die *mean interception lengths* und die *bubble point pores* in etwa übereinstimmen, während die *mean flow pores* stets einen niedrigeren Wert zeigten.

Es ist offensichtlich, dass eine Vergrößerung des Faserdurchmessers nicht nur zu einer Vergrößerung der *mean interception length*, sondern gleichzeitig auch zu einer Vergrößerung der Kapillarporen führte. Dies gilt gleichermaßen für die mittleren als auch für die größten Poren im Vlies. Somit kann über die Wahl der Konzentration der Spinnlösungen nicht nur der Faserdurchmesser, sondern auch der Kapillarporendurchmesser eingestellt werden. Je dünner die elektrogesponnenen Fasern, desto geringer ist der Porendurchmesser. In diesem Experiment bedeutete dies eine Reduzierung des mittleren Porendurchmessers von 6,97 μm auf 0,52 μm . Der Zusammenhang zwischen Faser und Pore erschien nicht unerwartet, beachtete man die oben angeführten Berechnungen der *mean interception length*. Jedoch musste berücksichtigt werden, dass für Kapillarporen eine andere Definition galt und sie in keiner der theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 2.2 untersucht wurden. Dass sich dennoch ein scheinbar linearer Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser und Kapillarporendurchmesser ergibt stellt ein interessantes Ergebnis für weiterführende Experimente und Anwendungsgebiete dar.

Die auftretenden Schwankungen könnten statistischer Natur sein, jedoch stellte sich bei späteren Untersuchungen heraus, dass sie in einer anderen Ursache begründet waren. Betrachtet man nun die stärkeren Abweichungen der Messpunkte oberhalb bzw. unterhalb der Ausgleichsgeraden, so konnte festgestellt werden, dass für diese Vliese unerwartete Vliesdicken vorlagen. Die Untersuchungen wurden aus experimentellen Gründen für Faser-Vliese unterschiedlicher Dicke vorgenommen, wobei Vliese mit dickeren Fasern und damit größeren Poren vergleichsweise dünner hergestellt worden waren als Vliese aus dünneren Fasern und damit kleineren Poren. Ein möglicher Einfluss der Vliesdicke auf Porenabmessungen bei konstanten Faserdurchmessern wird in Kapitel 3.2 explizit behandelt.

Neben den Untersuchungen zu unterschiedlichen Porenarten stellt in den Simulationen von Tomadakis et al. die Bestimmung der inneren Oberfläche der Fasern ein wichtiges Element der makroskopischen Eigenschaften dar. Darauf wird im Folgenden anhand der realen, elektrogesponnenen Faser-Vliese eingegangen.

Bestimmung der inneren Oberflächen

Die innere Oberfläche einer porösen Struktur kann in verschiedenen Formen angegeben werden. Üblich sind Angaben in Fläche pro Volumen oder Fläche pro Masse. Letztere Angabe gilt auch als spezifische Oberflächen S_{sp} und wird häufig über sogenannte BET-Messungen erhalten. Die Durchführung der Oberflächenbestimmung auf Basis der von Brunauer, Emmett und Teller entwickelten Methode ist in Kapitel 5 beschrieben. Dazu wurden ausreichend große Proben aus den Faser-Vliesen entnommen und in der entsprechenden Messapparatur untersucht. Die erhaltenen Werte sind als spezifische Oberfläche in Fläche pro Masse angegeben, können jedoch umgeformt werden in Fläche pro Volumen über die einfache Beziehung

$$S = S_{sp} \cdot \rho \cdot (1 - \varepsilon) \quad 3.4$$

In Abbildung 3.7 sind die Ergebnisse der BET-Messungen dargestellt. Dabei wurde die spezifische Oberfläche S_{sp} betrachtet.

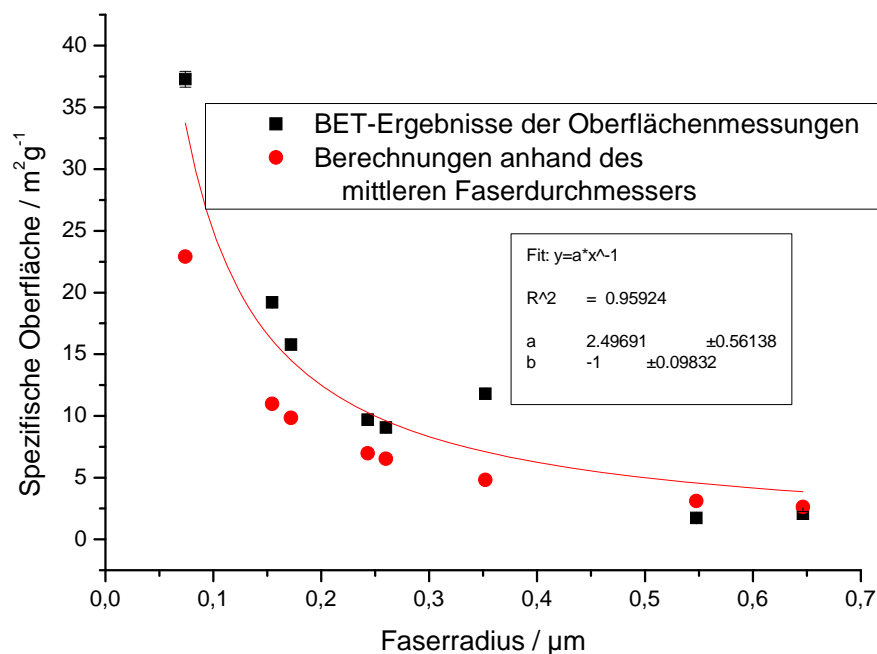


Abbildung 3.7: Spezifische Oberfläche S_{sp} der PAN-Faser-Vliese (schwarze Punkte). Die Werte liegen zwischen 1,7 und 37 m^2/g . Es ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Faserradius und Oberfläche feststellbar. Zum Vergleich sind theoretische Werte angegeben, die sich aus dem mittleren Faserradius ergeben. Die Werte der Messungen sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Anhand der Messergebnisse in Abbildung 3.7 lässt sich ein direkter Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche S_{sp} und Faserdurchmesser (bzw. Faserradius) feststellen. Dieser Zusammenhang kann für nicht überlappende Faser-Vliese anhand der Geometrie eines langen Zylinders erklärt werden. Daraus ergibt sich eine reziproke Beziehung zwischen Faserdurchmesser (bzw. Faserradius in Abb. 3.7) und Oberfläche. Nimmt der Faserdurchmesser zu, so reduziert sich die spezifische Oberfläche. Die Messergebnisse zeigen ein solches Verhalten in guter Näherung (schwarze Punkte). Vergleicht man die Messungen mit den theoretisch bestimmten Oberflächen auf Basis des mittleren Faserdurchmessers (rote Punkte), so sind größere Abweichungen feststellbar. Die Abweichungen werden größer, je kleiner die Faserdurchmesser sind. Die Unterschiede lassen sich vermutlich auf *beads*, Oberflächenrauheiten und Undulationen in der Durchmesser-Verteilung zurückführen.

Dennoch konnte gezeigt werden, dass die bestimmten Oberflächen einen Verlauf zeigten, wie aus den theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 2.2 erwartet wurde. Berücksichtigt man die charakteristischen Unterschiede zwischen idealen und realen Strukturen, so ergeben sich wesentliche Erkenntnisse über die Oberfläche von homogenen, elektrogewebten Faser-Vliesen. Es zeigt sich, dass die grundlegenden theoretischen Zusammenhänge zwischen Faserdurchmesser und Oberfläche auch für elektrogewebte Fasern zutreffen. Weiterhin zeigt sich ein großer Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die resultierende Oberfläche. Raue Faserstrukturen zeigen deutlich höhere Werte.

Nachdem die Einflüsse auf Oberfläche und Porenstruktur untersucht wurden, sollten im nächsten Abschnitt die Permeationseigenschaften der unterschiedlichen Faser-Vliese analysiert werden.

Bestimmung der Permeabilitäten

Die Permeabilität der Faser-Vliese ergab sich aus den Zusammenhängen in Kapitel 2.2 und 2.4 und wurde durch Messungen am Kapillarflussporometer bestimmt. Die genaue Durchführung ist in Kapitel 5 beschrieben. Es wurden der Fluss und die Permeabilität orthogonal zur Faserebene (in Z-Richtung) untersucht. Um die Permeabilität der Vliese zu erhalten musste der Zusammenhang zwischen Gasfluss durch die Vliese und angelegtem Differenzdruck bestimmt werden. Dieser steht über die Vliesdicke und andere Parameter in direkter Beziehung zur Permeabilität. Beschrieben ist dies in Gleichung 3.5.

$$k = \frac{F \cdot \mu \cdot h}{A} \Delta p \quad 3.5$$

Die Simulationen von Tomadakis et al. zeigten, dass die Permeabilität eines Faser-Vlieses mit dem Quadrat des Faserdurchmessers ansteigt. Dickere Fasern sollten somit zu einer deutlich höheren Permeabilität führen. Für den Gasfluss bedeutet dies ebenfalls ein Anstieg mit zunehmendem Faserdurchmesser. In Abbildung 3.8 ist dieses Verhalten des Gasflusses angegeben.

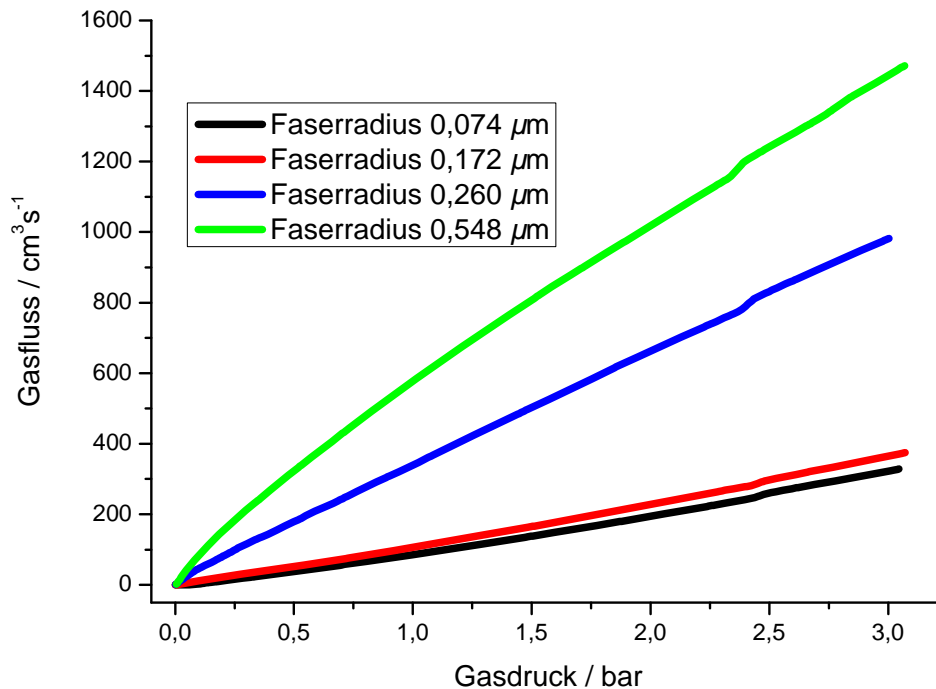


Abbildung 3.8: Fluss-Druck-Kurve verschiedener, ausgewählter PAN-Faser-Vliese. Man erkennt eine Zunahme des Flusses sowohl mit steigendem Druck, als auch mit steigendem Faserradius. Weiterhin nehmen die Kurven eine konkave Form an, wenn der Faserradius steigt. Die Flussgeschwindigkeiten lassen für Gasmoleküle den Diffusionsbereich nach Abbildung 2.29 vermuten.

Anhand der oben angeführten Abbildung lassen sich gut die Permeationseigenschaften von elektrogesponnenen Faser-Vliesen erklären. Der Gasfluss steigt, wie erwartet, mit dem Gasdruck annähernd linear an. Dieses Verhalten ist erklärbar über die klassische Physik und übereinstimmend mit der Theorie. Weiterhin lässt sich erkennen, dass der Gasfluss zunimmt, wenn der Faserdurchmesser ansteigt. Dies ist konform mit der Theorie, die ebenfalls einen Anstieg des Gasflusses mit steigendem Faserdurchmesser beschreibt.

Anhand von Abbildung 3.8 wird außerdem offensichtlich, dass die Fluss-Druck-Kurve abhängig vom Faserdurchmesser eine Veränderung durchläuft. In Vliesen mit großen Fasern verläuft sie anfangs steil ansteigend und flacht mit zunehmendem Druck ab. Sie zeigt ein konkaves Verhalten (grüne Kurve). Nimmt der Faserdurchmesser ab, reduziert sich die

Konkavität, bis die Kurve schließlich linear verläuft (blaue Kurve). Wird der Faserdurchmesser weiter reduziert, so kommt es zu einem geringfügig konvexen Kurvenverlauf (schwarze Kurve). Dieses Verhalten ist für sehr dünne, elektrogesponnene Fasern stets ermittelt worden.

Erklärbar werden Konkavität und Konvexität über die in Kapitel 2.4 beschriebenen Vlieseigenschaften. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass Faser-Vliese mit dünneren Fasern eine höhere Stabilität gegenüber äußerem Druck besitzen. Dies könnte in den vielen Kontaktpunkten der Fasern und kurzen Abständen zwischen diesen Punkten begründet sein. Eine weitere Interpretationsmöglichkeit dieser experimentellen Ergebnisse kann auf Basis der Mechanismen aus Kapitel 2.3 formuliert werden. Betrachtet man die Flussgeschwindigkeit von wenigen bis einigen 100 cm/s, gilt für diese Geschwindigkeiten für kleine Partikel die Diffusion als primärer Filtrationsmechanismus. Da die Messungen mit Stickstoff und bei Flüssen von bis zu 1500 cm/s durchgeführt wurden, sollten nach Abbildung 2.29 diese Annahmen standhalten. Stickstoff besitzt eine ausreichend geringe Masse und die Bestimmung der Permeabilitäten wurde fast ausschließlich bei Flussgeschwindigkeiten von unter 1000 cm/s durchgeführt.

Berücksichtigt man nun die verschiedenen Diffusionsregime und die Faserdurchmesser, so sollte dies unmittelbaren Einfluss auf den Teilchenfluss haben, in einer ähnlichen Weise wie in Abbildung 2.32 angegeben. Für sinkende Faserdurchmesser findet ein Übergang vom klassischen in den Übergangsbereich und darüber hinaus möglicherweise in den *Knudsen Bereich* statt. Dies sollte zu den bereits erklärten Phänomenen von veränderten Strömungsverhalten und *Slip-Flow* führen. Die Veränderung der Kurvenkrümmung mit sinkendem Faserdurchmesser lässt sich vermutlich dadurch erklären. Dies gibt Grund zu der Annahme, dass die Strömungsmuster um elektrogesponnene Fasern mit Durchmessern von 100 bis 1300 nm eine starke Veränderung erfahren.

Verwandt mit dem Flussverhalten durch poröse Strukturen ist die Betrachtung der Permeabilität. Diese hängt direkt von Gasfluss und Druck ab und kann, unter Berücksichtigung der Parameter in Gleichung 2.18, aus der Steigung der Fluss-Druck-Kurve ermittelt werden, was zu Gleichung 3.5 führt. Dabei ist die Vliesdicke ein sehr wichtiges Kriterium. Die Permeabilität betrachtet die Transportqualitäten eines Materials abhängig von dessen Struktur. Sie ist über die Vliesdicke normiert. Durch diese Operation gibt die Permeabilität aussagekräftigere Interpretationen der Transporteigenschaften als die Flüsse. Es sollte beachtet werden, dass eine höhere Permeabilität eines Vlieses nicht zwangsläufig einen

höheren Gesamtfluss bedeutet, da die Vliesdicke Einfluss nimmt. Eine höhere Permeabilität bedeutet jedoch einen höheren Fluss pro Dickeneinheit des Materials.

In der folgenden Abbildung 3.9 sind die Permeabilitäten der unterschiedlichen PAN-Vliese aufgetragen. Um das druckabhängige Flussverhalten aus Abbildung 3.8 zu berücksichtigen, wurde die Permeabilität für jedes Vlies bei drei verschiedenen Druckbereichen bestimmt.

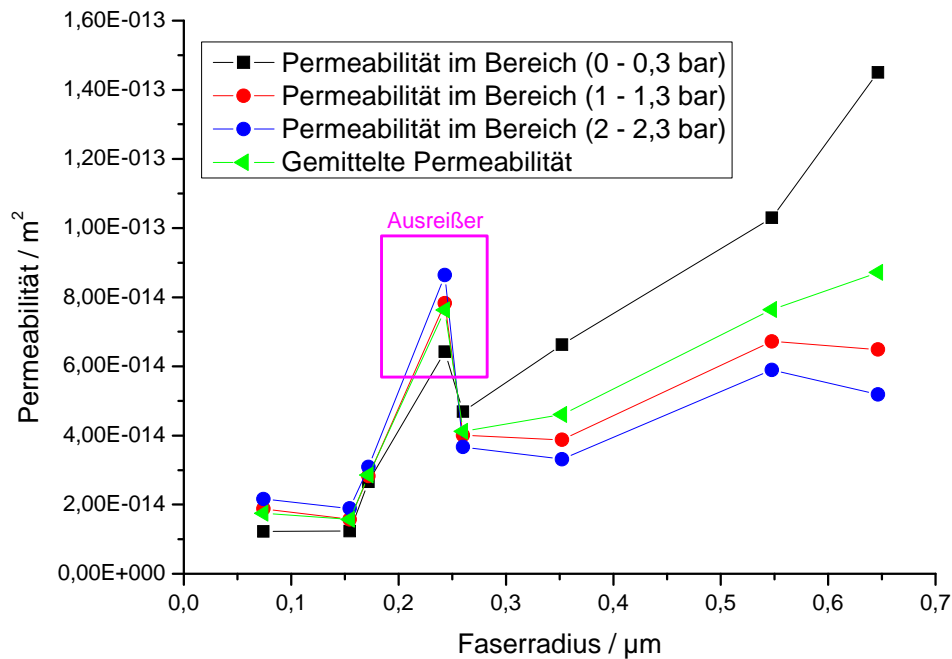


Abbildung 3.9: Permeabilitäten der unterschiedlichen PAN-Faser-Vliese. Es wurden drei verschiedene Bereiche der Fluss-Druck-Kurven zur Berechnung der Permeabilitäten betrachtet, 0-0,3 bar, 1-1,3 bar und 2-2,3 bar. Die grüne Kurve gibt das arithmetische Mittel der Permeabilitäten an. Es ist ein deutlicher Anstieg der Permeabilitäten mit steigendem Faserradius festzustellen. Für geringe Drücke verläuft dieser Anstieg stärker. Die Werte der Messungen sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Es ist eine klare Abhängigkeit der Permeabilität vom Durchmesser (bzw. Radius) der elektrogesponnenen Fasern festzustellen. Mit steigendem Durchmesser nimmt auch die Permeabilität zu. Dieses Verhalten wird durch die theoretischen Betrachtungen bestätigt. Der Anstieg der Permeabilitäten mit dem Durchmesser ist am größten für geringe Drücke. Nimmt der Druck zu, so verringert sich dieser Effekt. Begründet werden kann dies über das bereits beschriebene konkave Verhalten bei großen Faserdurchmessern.

Anhand von Abbildung 3.9 kann außerdem die Veränderung von konkavem zu konvexem Kurvenverlauf der Flüsse festgestellt werden. Betrachtet man die Permeabilitäten bei 2-2,3 bar (blaue Kurve), so fällt auf, dass diese Kurve für kleine Faserdurchmesser die größten Permeabilitäten ergibt (verglichen mit den übrigen Kurven). Für größer werdende

Faserdurchmesser gilt dies nicht mehr. Der Druckbereich von 0-0,3 bar ergibt dann die größte Permeabilität. Dies ist ein Beweis für die Veränderung des Kurvenverlaufs für dünne Fasern. Die Begründungen entsprechen den oben angeführten zum Flussverhalten der Vliese; der *Knudsen Effekt* scheint Einfluss zu nehmen.

In Abbildung 3.9 sind die Permeabilitäten eines Vlieses als Ausreißer angegeben (magenta Kasten). Dieses Vlies wird gesondert betrachtet, da die gemessene Permeabilität, im Gegensatz zum Fluss, unverhältnismäßig hoch war. Bei genauerer Untersuchung des Vlieses wurde festgestellt, dass dieses abnormale Verhalten aufgrund der Vliesdicke entstand. Das Faser-Vlies wies eine drei- bis fünfmal höhere Dicke auf als alle übrigen. Dieses dickenabhängige Verhalten steht im Einklang mit dem Verhalten der Kapillarporen (Abbildung 3.6). Da der Einfluss der Vliesdicke auf die Permeabilität in den Simulationen von Tomadakis et al. nicht berücksichtigt wird, bzw. nicht existiert, kann auf theoretische Modelle nicht zurückgegriffen werden. Zur Bestätigung der Aussagen wird daher in Kapitel 3.2 der Einfluss der Vliesdicke an elektrogenesponnenen Faser-Vliesen untersucht. Dennoch kann hier gesagt werden, dass sich anhand der Ergebnisse eine gute Übereinstimmung der Permeabilitäten mit der den Vorhersagen der Theorie ergibt. Es bestätigt sich der Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser und Permeabilität.

Da nun neben Porosität, Porendurchmesser und Oberfläche auch die Permeabilität von unimodalen, nicht überlappenden, elektrogenesponnenen 2-D Faser-Vliesen analysiert wurde, konnten diese Ergebnisse direkt mit den theoretischen Zusammenhängen aus Kapitel 2.2 verglichen werden.

Vergleich von realen Experimenten und Theorie (Monte Carlo Simulationen)

Um die Befunde der Experimente an elektrogewebten Faser-Vliesen mit den Vorhersagen der Simulationen von Tomadakis et al. zu vergleichen, mussten die makroskopischen Eigenschaften in eine reduzierte, dimensionslose Form gebracht werden (siehe Kapitel 2.2). Doch zunächst sollen die weiter oben beschriebenen Eigenschaften nochmals tabellarisch aufgeführt werden.

Tabelle 3.2: Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser d , Porosität ε , mean interception length \bar{d} , Kapillarporen, spezifischer Oberfläche S_{sp} und gemittelter Permeabilität k der elektrogewebten PAN-Faser-Vliese.

| $d /$ nm | ε | $\bar{d} /$ μm | Mean flow pore / μm | Bubble point pore / μm | $S_{sp} /$ m^2g^{-1} | k (gemittelt) / m^2 |
|-------------|---------------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|---|-----------------------------------|
| 148 | 0,87 | 1,77 | 0,52 | 1,48 | 37,27 | $1,75 \cdot 10^{-14}$ |
| 309 | 0,84 | 1,60 | 0,96 | 1,49 | 19,19 | $1,57 \cdot 10^{-14}$ |
| 344 | 0,86 | 2,05 | 0,77 | 1,80 | 15,78 | $2,86 \cdot 10^{-14}$ |
| 486 | 0,86 | 3,08 | 1,25 | 3,26 | 9,68 | $7,63 \cdot 10^{-14}$ |
| 520 | 0,83 | 5,00 | 2,12 | 4,41 | 9,06 | $4,12 \cdot 10^{-14}$ |
| 704 | 0,83 | 5,09 | 4,25 | 9,64 | 11,79 | $4,61 \cdot 10^{-14}$ |
| 1095 | 0,82 | 8,12 | 4,03 | 8,01 | 1,74 | $7,64 \cdot 10^{-14}$ |
| 1293 | 0,83 | 6,79 | 6,97 | 11,62 | 2,07 | $8,72 \cdot 10^{-14}$ |

Anhand von Tabelle 3.2 können sämtliche hier relevanten Vergleiche mit der Theorie gezogen werden. Dazu werden die korrespondierenden Gleichungen und Graphen aus diesem Kapitel oder Kapitel 2.2 verwendet.

Zunächst sollte der Vergleich der experimentell ermittelten **Porendurchmesser** mit den theoretisch erwarteten durchgeführt werden, da unterschiedliche Porendefinitionen vorlagen und betrachtet wurden. Es wurden die Kapillarporen mit der Theorie verglichen. Dazu wurden Gleichung 2.2 und 2.6 für die Berechnung der Porenstruktur in frei und nicht überlappenden Faser-Vliesen herangezogen. Es wurde erwartet, dass die Kapillarporen ein Verhalten zeigen, dass nicht oder nicht systematisch mit den Vorhersagen der Theorie übereinstimmt, da diese nur für die mean interception length \bar{d} eindeutig gültig ist. Die Gegenüberstellung der realen und idealen Porendurchmesser ist in Abbildung 3.10 zu finden.

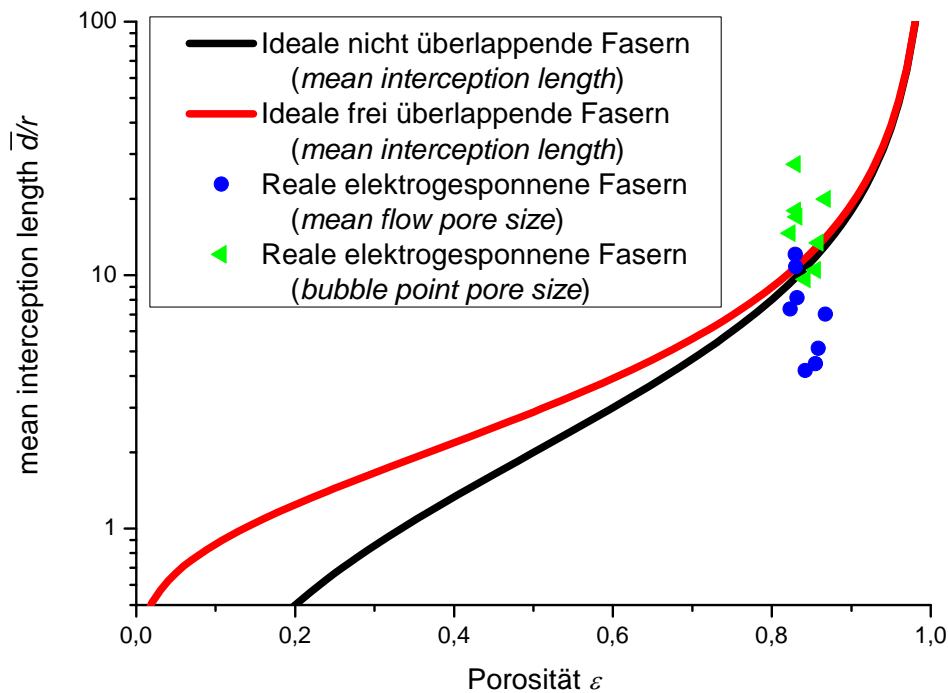


Abbildung 3.10: Vergleich der verschiedenen Kapillarporendurchmesser mit den theoretischen Erwartungen idealer Faser-Vliese in reduzierter Form. Es wurden mittlere und größte Kapillarporen (blaue. bzw. grüne Punkte) verglichen. Man erkennt eine größere Streuung der Werte um den idealen Bereich. Die Abweichung ist innerhalb einer Größenordnung. Weiterhin ist offensichtlich, dass die Porosität der elektrogesponnenen Faser-Vliese in einem Bereich liegt, in dem der Unterschied zwischen frei und nicht überlappenden Fasern vernachlässigbar klein ist.

Der in Abbildung 3.10 dargestellte Vergleich der idealen mit der realen Faserstruktur zeigt, dass eine gewisse Streuung der Kapillarporen um die idealen Kurven vorliegt. Diese Abweichung ist, wie erwartet, nicht systematisch begründbar und liegt deutlich innerhalb einer Größenordnung. Man könnte erwarten, dass die mittleren Kapillarporen unterhalb der Kurven verlaufen, da sie die engsten Stellen einer durchgängigen Pore angeben. Jedoch zeigt sich anhand des Graphen, dass sie sowohl oberhalb als auch unterhalb des idealen Bereichs der Simulationen auftreten. Die größten Kapillarporen zeigen Durchmesser, die genauso groß oder größer sind als die Porendurchmesser der idealen Vliese. Das Verhalten von mittleren und größten Poren kann interpretiert werden, wenn die 2-D Struktur der Vliese berücksichtigt wird. Die Kapillarporen stellen zwar die engsten Bereiche einer durchgängigen Pore dar, sie besitzen jedoch 2-D Charakter. D. h., sie geben nur die Porendurchmesser innerhalb der isotropen Faserebenen des anisotropen 2-D Vlieses wieder. Die Z-Achse wird nicht berücksichtigt. Da entlang der Z-Achse für die Faser-Faser-Abstände, die zur Ermittlung der *mean interception length* dienten, andere Werte zu erwarten sind als für die XY-Richtung, ist dies eine mögliche Begründung für die auftretenden Unterschiede in den verschiedenen

Porendurchmesser. Die vermutete Abhängigkeit der Kapillarporengröße von der Vliesdicke kann als eine Begründung für die hohen Werte für die Kapillarporen gesehen werden. Dünne Vliese ergeben vermutlich große Kapillarporen. Dieser Zusammenhang wird im nächsten Kapitel genauer untersucht.

Um die Eigenschaften realer Vliese mit den Erwartungen der Modelle unabhängig von solchen Einflüssen vergleichen zu können, muss daher die *mean interception length* der Vliese bestimmt werden. Dies gelingt näherungsweise über die Vermessung der Querschnitte, wie es bereits innerhalb dieses Kapitels geschah. Aufgrund der Ergebnisse aus Abbildung 3.5 wurde eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell und theoretisch bestimmten Werten erwartet. Die erhaltenen Werte für diese Porendurchmesser \bar{d} sind in Tabelle 3.2 angegeben und in Abbildung 3.11 graphisch dargestellt.

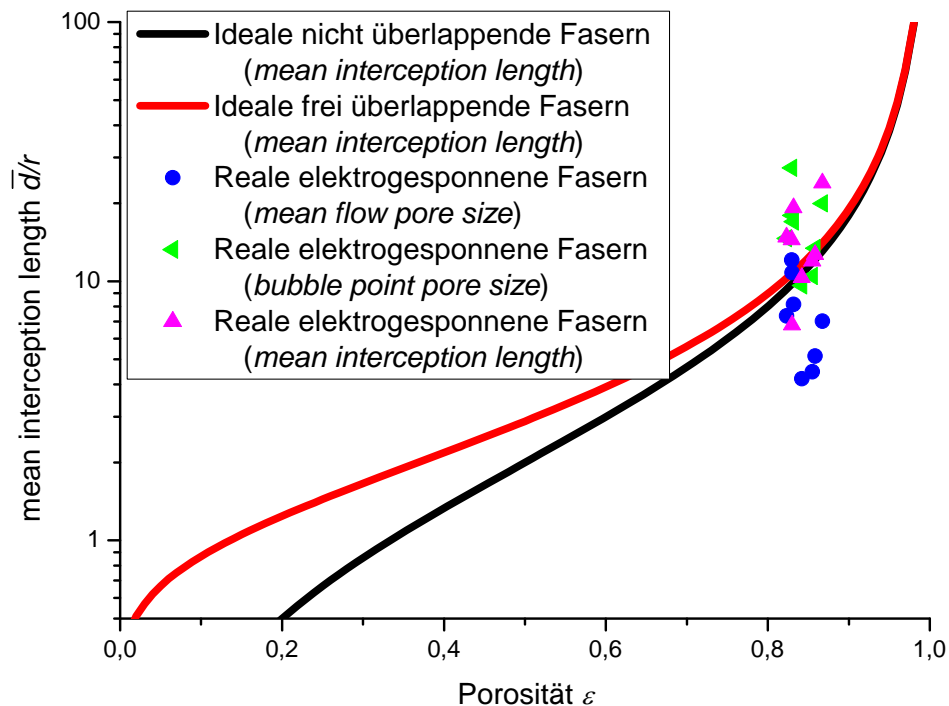


Abbildung 3.11: Vergleich der verschiedenen Porendurchmesser mit den theoretischen Erwartungen idealer Faser-Vliese in reduzierter Form. Es wurde die experimentell bestimmte *mean interception length* \bar{d} (magenta) mit den Simulationen verglichen. Zum weiteren Vergleich wurden mittlere und größte Kapillarporen (blaue. bzw. grüne Punkte) dargestellt. Die Werte für die *mean interception length* liegen in guter Näherung im Bereich der idealen Modelle. Die Streuung der gemessenen Werte für \bar{d} ist geringer als die Streuung der anderen Porendurchmesser.

Anhand der gezeigten Vergleiche lassen sich die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen realen Porendurchmessern und den idealen Annahmen verstehen. Es kann gezeigt werden, dass sich die Kapillarporen zwar in einer Größenordnung nahe den Idealwerten befinden, aber auch eine gewisse Abweichung auftritt. Die Abweichung ist vermutlich abhängig von der Vliesdicke. Diese Annahme wird in Kapitel 3.2 genauer behandelt.

Die *mean interception lengths* \bar{d} , die anhand der Querschnitte bestimmt werden, entsprechen in guter Näherung den Erwartungen. Es zeigt sich, dass eine kleine Stichprobe ausreicht, um verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Die erhaltenen Werte zeigen, dass für unimodale elektrogesponnene Faser-Vliese die Voraussagen der theoretischen Betrachtungen von Tomadakis et al. mit den experimentellen Werten gut übereinstimmen. Hält man die Restriktionen der Modelle weitgehend ein, so gelten diese für die Porendurchmesserbestimmung von elektrogesponnenen Fasern.

Nachdem die Befunde zu den verschiedenen Porendurchmesser mit den Vorhersagen der theoretischen Modelle verglichen wurden, muss nun die **innere Oberfläche** der Faser-Vliese untersucht werden. Dazu wird die spezifische Oberfläche S_{sp} über Gleichung 3.4 umgerechnet und anschließend in die reduzierte Form gebracht. Aufgrund der Ergebnisse aus Abbildung 3.7 wurden größere Abweichungen von experimentellen und theoretisch angenommenen Oberflächenwerten erwartet. Die Befunde wurden mit dem Verhalten idealer frei und nicht überlappender Faser-Vliese nach den Gleichungen 2.3 und 2.7 verglichen und sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

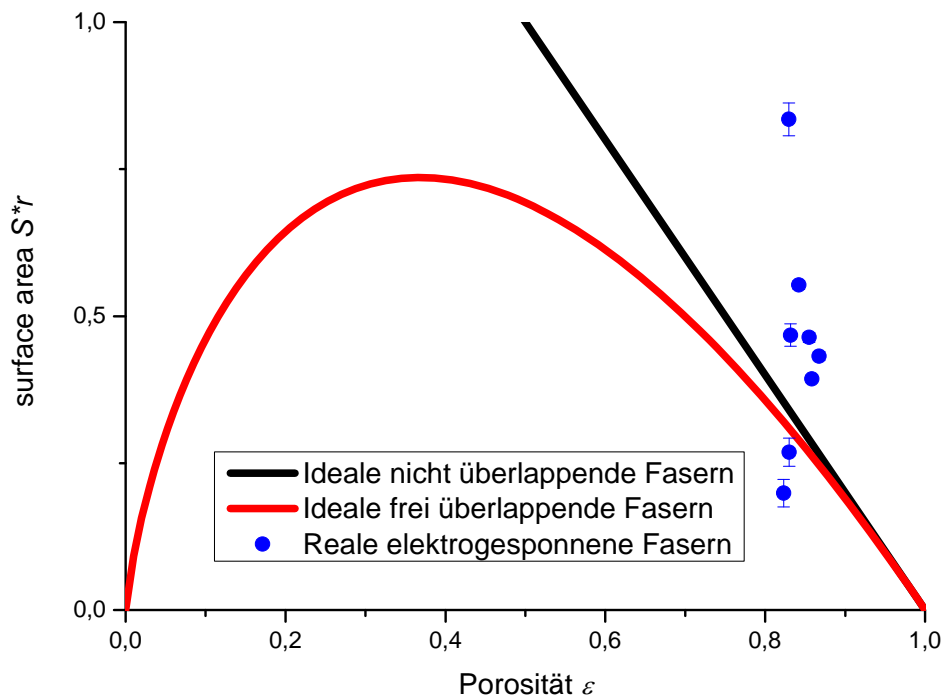


Abbildung 3.12: Vergleich der inneren Oberfläche mit den theoretischen Erwartungen idealer Faser-Vliese in reduzierter Form. Man erkennt eine größere Streuung der Werte um den idealen Bereich. Die Abweichung des obersten Wertes ist vermutlich in einem Messfehler begründet (siehe Abbildung 3.7). Weiterhin ist offensichtlich, dass die Porosität der elektrogewebten Faser-Vliese in einem Bereich liegt, in dem der Unterschied zwischen frei und nicht überlappenden Fasern vernachlässigbar klein ist.

Es zeigt sich anhand von Abbildung 3.12, dass zwischen den experimentell bestimmten Oberflächen und den theoretischen Vorhersagen große Unterschiede auftreten. Dies lässt sich anhand der Faserdurchmesserverteilungen und einer rauen Oberflächenstruktur der Fasern erklären. Trotz dieser Undulationen, *beads* oder breiten Faserverteilung ergeben sich Werte, die größtenteils um ca. 25-50% von den idealen Werten abweichen. Die Abweichungen reichen von Werten unterhalb bis oberhalb des idealen Verhaltens. Weiterhin kann festgehalten werden, dass kein systematischer Einfluss des Faserdurchmessers auf die reduzierte Form der Darstellung festzustellen ist. Darüber hinaus wird anhand von Abbildung 3.12 wiederum deutlich, dass die Unterschiede zwischen frei und nicht überlappenden Faser-Vliesen für die erhalten Porositäten zu geringen Änderungen der inneren Oberfläche führen sollte. Diese Erkenntnis spielt eine Rolle für die postulierten Annahmen zur Betrachtung der Permeabilität, die im nächsten Abschnitt behandelt wird. Dennoch wurde festgestellt, dass aufgrund der Abweichung der Oberflächenstrukturen von der idealen Oberfläche des Modells die Oberflächenwerte der realen und idealen Faser-Vliese erkennbare Unterschiede zeigen.

Zur Betrachtung der **Permeabilitäten** der Faser-Vliese wurde das arithmetische Mittel der drei bestimmten Permeabilitäten verwendet (0-0,3, 1-1,3, 2-2,3 bar). Dieses wurde in reduzierter Darstellung mit den Vorhersagen der Simulationen aus Kapitel 2.2 verglichen. Für den Fluss orthogonal zur Faserebene eines nicht überlappenden 2-D Faser-Vlieses existieren jedoch keine Simulationen oder Berechnungen. Daher wurde für den Vergleich die Ergebnisse der Simulation des Flusses durch ein frei überlappendes 2-D Faser-Vlies verwendet. Dieses sollte in guter Näherung dem Verhalten einer nicht überlappenden Faserstruktur entsprechen. Begründet wurde dies bereits in Kapitel 2.2, jedoch lässt sich anhand der bisherigen Ergebnisse ebenfalls postulieren, dass diese Annahmen halten. Betrachtet man die Abbildungen 3.10-12, so erkennt man, dass die Unterschiede zwischen den idealen frei und nicht überlappenden Faser-Vliesen für die makroskopischen Eigenschaften der elektrogesponnenen Vliese vernachlässigbar klein sind. Dies liegt an der hohen Porosität von über 0,8. Wie in Kapitel 2.2 erklärt, verschwinden für hohe Porositäten die Unterschiede zwischen den Vliesstrukturen von frei und nicht überlappenden Fasern. Somit sollte sich die Permeabilität in einem solchen Porositätsbereich von über 0,8 näherungsweise verhalten, wie bei frei überlappenden Faserstrukturen. Es wurde daher erwartet, dass elektrogesponnene Faser-Vliese durch Gleichung 2.5 beschrieben werden können und eine gute Übereinstimmung der experimentellen Befunde mit den Erwartungen des idealen Modells vorliegt. In Abbildung 3.13 ist, unter Berücksichtigung dieser Annahmen, der Vergleich zwischen der Permeabilität von realen nicht überlappenden und idealen frei überlappenden Faser-Vliesen graphisch dargestellt.

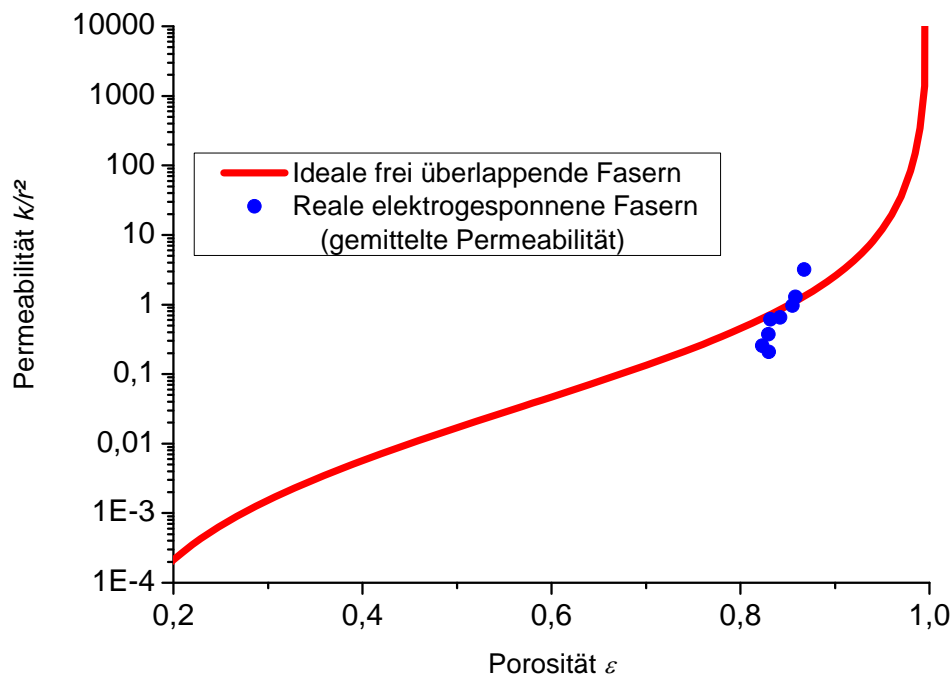


Abbildung 3.13: Vergleich der ermittelten Permeabilität mit den theoretischen Erwartungen idealer Faser-Vliese in reduzierter Form. Die rote Kurve gibt die Permeabilität orthogonal zu idealen, frei überlappenden 2-D Faserstrukturen wieder. Die blauen Punkte stellen die gemittelten Permeabilitäten orthogonal zu den realen, nicht überlappenden 2-D Faserstrukturen dar. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit der Theorie, mit einer geringen Streuung der Ergebnisse.

Abbildung 3.13 zeigt sehr gut, dass für die Betrachtung der Permeabilität von homogenen, elektrogessponnenen Faser-Vliesen die theoretischen Modelle genutzt werden können. Die Messergebnisse liegen mit geringen Abweichungen innerhalb des theoretisch erwarteten Bereichs. Da die Permeabilität in reduzierter Form aufgetragen wurde, bedeutet dies, dass sie näherungsweise proportional zum Quadrat des Faserdurchmessers sein sollte. Dies wird durch die Experimente bestätigt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit der Theorie. Weiterhin ist anhand des Vergleiches in Abbildung 3.13 erkennbar, dass die reduzierten Permeabilitäten oberhalb der Idealwerte dünnen Fasern zuzuordnen sind, wohingegen Punkte unterhalb der Idealwerte zu dickeren Fasern gehören. Da die Vliesdicke bereits in die Berechnung der Permeabilität einfließt, kann sie zur Erklärung dieses Verhaltens nicht ausreichen. Es wird daher angenommen, dass bei kleiner werdenden Fasern (wie bereits weiter oben beschrieben) der *Slip-Flow* einsetzt und ein Übergang zum *Knudsen Bereich* stattfindet. Unter diesen Annahmen können für sehr dünne, elektrogessponnene Fasern unterhalb von 100 nm sehr hohe Permeabilitäten erwartet werden, was neue

Einsatzmöglichkeiten solcher Fasern eröffnet. Ein solcher Effekt wird in den theoretischen Betrachtungen nicht festgestellt.

Dennoch kann für den betrachteten Durchmesserbereich von 150 bis 1300 nm gesagt werden, dass die theoretischen Betrachtungen von Tomadakis et al. mit den experimentellen Untersuchungen an elektrogesponnenen Nanofasern gut übereinstimmen.

Überblick über homogene Nanofaser-Vliese

In diesem Kapitel wurden erste experimentelle Ergebnisse zu makroskopischen Eigenschaften von elektrogesponnenen Faser-Vliesen mit Vorhersagen der Theorien und Simulationen verglichen. Als experimentelles Modell wurde Polyacrylnitril gewählt, da aus diesem Polymer relativ glatte und runde Fasern ohne andere Morphologien erhältlich sind. Durch Elektrosponnen dieses Polymers konnten homogene, nicht überlappende Faser-Vliese mit 2-D Architektur gewonnen werden. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten eine gute Bestätigung der theoretischen Voraussagen zu Porengrößen und Permeabilität. Weiterhin konnten Unterschiede in den Porenarten bestätigt werden. Ebenfalls konnte festgestellt werden, dass die innere Oberfläche der elektrogesponnenen Vliese große Abweichungen zu den Vorhersagen der idealen Modelle zeigte, was auf Rauheit und Uneinheitlichkeit der Fasern zurückzuführen ist. Dies beeinträchtigte jedoch nicht die übrigen makroskopischen Eigenschaften.

Neben diesen Erkenntnissen konnte festgestellt werden, dass dünne Fasern andere Transporteigenschaften und eine höhere Permeabilität zeigten als erwartet. Hier tritt vermutlich ein Übergang zum *Knudsen* und *Slip-Flow* Bereich ein. Diese Ergebnisse wurden von den theoretischen Modellen nicht betrachtet, ebenso wenig wie der Effekt der Vliesdicke auf die makroskopischen Eigenschaften. Es zeigte sich, dass eine Erhöhung der Vliesdicke vermutlich zu einer Erhöhung der Permeabilität und einer Verkleinerung der Kapillarporen führt. Um dies zu überprüfen, werden diese Effekte im nächsten Kapitel genauer untersucht.

Die Vergleiche der experimentell bestimmten Eigenschaften mit den idealen, erwarteten Werten zeigte gute Übereinstimmungen der wichtigsten Charakteristika, so dass gesagt werden kann, dass für solche elektrogesponnenen Faser-Vliese die theoretischen Grundlagen genutzt werden können, um die makroskopischen Eigenschaften zu ermitteln.

Aufgrund der Restriktionen der theoretischen Modelle konnten in diesem Kapitel nicht alle zugänglichen Faserstrukturen hinsichtlich Übereinstimmung von theoretischer Vorhersage und experimentellen Befunden untersucht werden. Es zeigte sich jedoch am Beispiel der

Vliesdicke, dass schon geringfügige Veränderungen des Systems zu einem veränderten Verhalten des Vlieses führten. Die aufgetretenen Einflüsse auf das Transportverhalten und bisher unbekannten Zusammenhänge zwischen Vliesdicke und den makroskopischen Eigenschaften geben jedoch Anlass, diese Phänomene ausführlich zu untersuchen. Daher werden dem Einfluss von Vliesdicke und weiteren Abweichungen vom idealen Modell im folgenden Kapitel besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

3.2 Homogene und heterogene Faser-Vliese: Abweichungen vom idealen System

Wie in Kapitel 3.1 bereits angedeutet, gelten die erlangten Erkenntnisse nur unter bestimmten Annahmen. Weiterhin wurden Besonderheiten der Messergebnisse festgestellt, die vermutlich auf die Vliesdicke zurückzuführen sind.

Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel über Experimente an elektrogesponnenen Faser-Vliesen berichtet, die hinsichtlich ihres Aufbaus – unterschiedliche Fasermorphologien – weiter von den Modellannahmen entfernt sind. Weiterhin werden der Einfluss von Vliesdicke und der Gegenwart von Trägermaterialien untersucht. Diese Veränderungen werden in den theoretischen Modellen von Tomadakis et al. nicht betrachtet, spielen aber eine wichtige Rolle in den Anwendungsgebieten des Elektrosponnens, wie z. B. Filtration oder Textilien.

Zur Untersuchung der verschiedenen Fasermorphologien ist Polyacrylnitril schlecht geeignet, da meist glatte, runde Fasern erhalten werden. Um eine Abweichung von diesem idealen Faserquerschnitt zu erhalten, wurde daher Polyamid (PA) aus Ameisensäure versponnen.

Vliesarchitektur der Faser-Vliese

Polyamid stellt ein Polymer dar, das viele verschiedenen Morphologien zeigt. Diese reichen von glatten, runden Fasern über ultrafeine Netzwerke bis hin zu Verschmelzungen oder Bänderstrukturen. Beispiele für diese Strukturen sind in Abbildung 3.14 zusammengefasst.

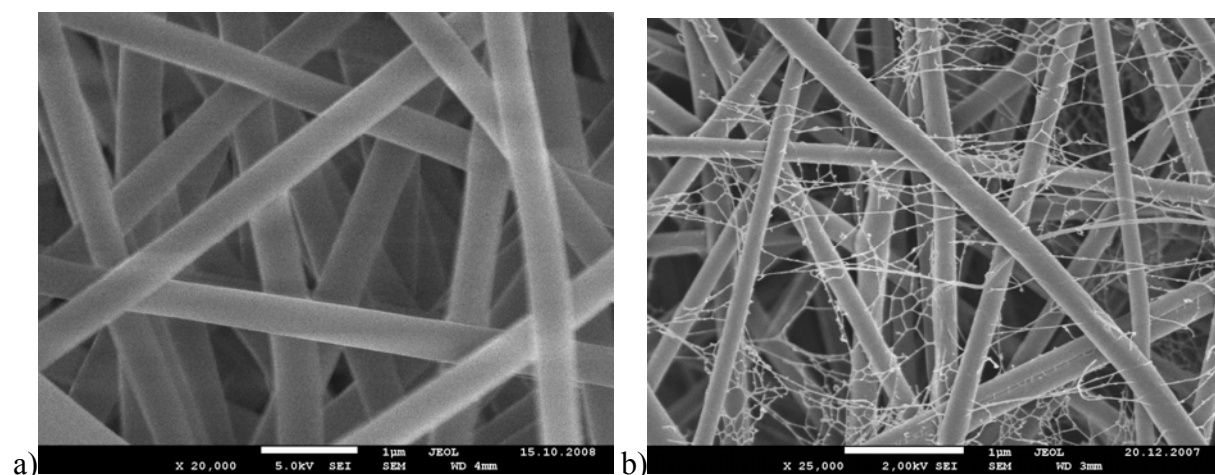


Abbildung 3.14: Verschiedene Morphologien, die durch Elektrosponnen von Polyamid zugänglich sind. Je nach Morphologie müssen die Spinnparameter angepasst werden. Es können unter anderem a) glatte, runde Fasern, b) Fasern mit ultrafeinen Netzwerken, c) Fasern mit Verschmelzungen (Koaleszenzen), d) Bänderstrukturen erhalten werden.

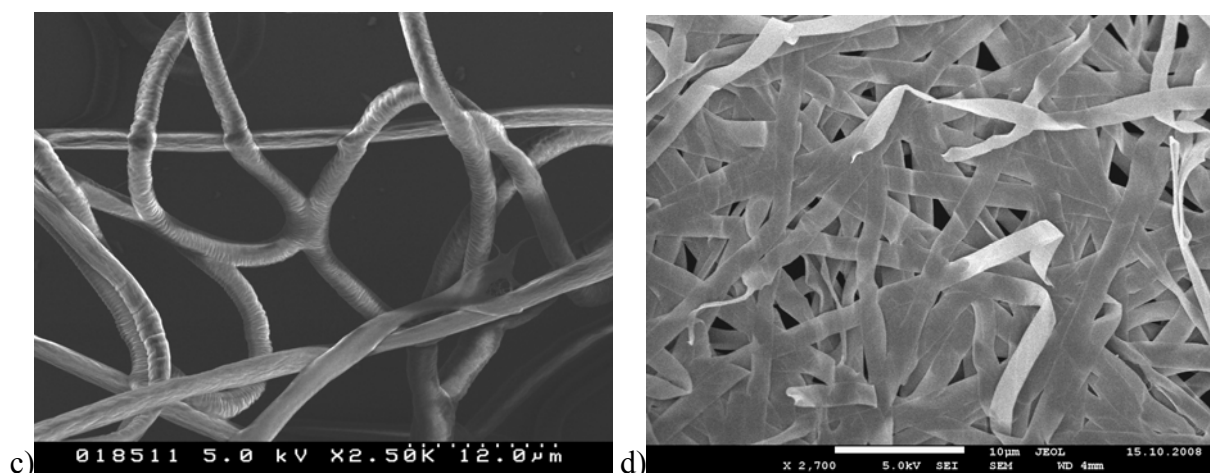


Abbildung 3.14 (Fortsetzung): Verschiedene Morphologien, die durch Elektrospinnen von Polyamid zugänglich sind. Je nach Morphologie müssen die Spinnparameter angepasst werden. Es können unter anderem a) glatte runde Fasern, b) Fasern mit ultrafeinen Netzwerken, c) Fasern mit Verschmelzungen (Koaleszenzen), d) Bänderstrukturen erhalten werden.

Aufgrund dieser Vielzahl an Morphologien wird deutlich, dass Polyamid ein komplexeres Polymersystem für den Elektrospinnprozess darstellt. Um gezielt bestimmte Morphologien erzeugen zu können, mussten daher analog zu PAN die Einflussparameter untersucht werden. Dies geschah an Anlage 2 (siehe Kapitel 5). Für die Untersuchung der Vliesarchitektur wurden Konzentrationen zwischen 15%wt und 35%wt verwendet.

Der Befund ist, dass die Fasern Koaleszenz nur bei sehr hohen Konzentrationen zeigte, wenn zeitgleich hohe Flussraten und geringe Elektrodenabstände vorlagen (Abb. 3.14c). Dies lässt sich über den Verdampfungsprozess erklären, der während des Spinnens auftritt. Für geringe Abstände und hohe Flussraten bleibt nicht genügend Zeit für die Verstreckung der Fasern. Dadurch bleibt Lösungsmittel in der abgeschiedenen Faser zurück und es kommt zur Koaleszenz. Für hohe Konzentrationen wird dieser Prozess verstärkt, da die viskosen Kräfte und der sehr große Faserdurchmesser die Verstreckung verringern. Die spezifische Oberfläche der Faser ist dadurch sehr gering, so dass die Verdampfung nicht vollständig abläuft.

Ultrafeine Netzwerke treten vorwiegend bei niedrigen Konzentrationen auf (Abb. 3.14b). Der Entstehungsprozess ist nicht geklärt, es existieren jedoch Studien, die sowohl Luftfeuchtigkeit als auch Konzentration als ausschlaggebende Parameter vermuten [132]. Es wird vermutet, dass die Netzwerkbildung auf das Aufspreizen eines Tropfens oder Polymerstrahls zurückzuführen ist, was durch elektrostatische und andere Kräfte entsteht.

Da in diesem Kapitel jedoch der Vergleich von runden Fasern mit Bänderstrukturen stattfinden soll, werden die Spinnparameter in den Versuchen so gewählt, dass Verschmelzungen und ultrafeine Netzwerke nicht erscheinen.

Glatte Fasern lassen sich durch Polyamid vor allem in einem Konzentrationsbereich zwischen 15 und 25%wt und ab einem Bereich von ca. 33%wt herstellen (Abb. 3.14a) [34]. In dem Bereich zwischen 25 und 33%wt treten häufig Bänder auf (Abb. 3.14d). Der Entstehungsprozess von Bändern ist bisher nicht geklärt. Es existieren zwei Erklärungsansätze, die in Kapitel 2.2 vorgestellt wurden. Bänderstrukturen zeichnen sich dadurch aus, dass die Breite der Bänder einem Vielfachen ihrer Höhe entspricht. Außerdem scheiden sie sich nicht nur planar als Faser-Vlies ab, sondern zeigen Verdrillungen und Formationen, in denen sie senkrecht aufeinander stehen (Abb. 3.14d). Dieser Effekt hat vermutlich mechanische Ursachen und lässt sich auf das *buckling* zurückführen.

Durch die Veränderung der Morphologie von runden Fasern hin zu Bändern verändert sich die isotrope eindimensionale Faser hin zu einer anisotropen Struktur (die nicht mehr eindimensional genannt werden darf). Es gilt jedoch weiterhin, dass sich auch die Polyamidbänder wie die -fasern Schicht für Schicht abscheiden. Bei der entstandenen Architektur handelte es sich somit um eine 2-D Architektur nach Abbildung 2.12. Dies ist wichtig, um eine Vergleichbarkeit mit den bisherigen Ergebnissen zu ermöglichen. Um die gewünschten Fasermorphologien zu erhalten, mussten die dazu erforderlichen Konzentrationen und Spinnparameter für Polyamid ermittelt werden.

Faserdurchmesser und Durchmesserverteilung

Ebenso wie für PAN, wurde auch für das Elektrosinnen von Polyamid-Fasern festgestellt, dass die Wahl der Polymerkonzentration ein entscheidendes Kriterium für die Faserdurchmesser darstellt. Außerdem konnte auch festgestellt werden, dass der Zusammenhang zwischen Konzentration und Durchmesser ähnlich dem von PAN ist. Erhöht man die Konzentration, so vergrößert sich der Faserdurchmesser (Abbildung 3.15). Dieser Effekt scheint nicht linearer Natur zu sein. Die Faserdurchmesser steigen für hohe Konzentrationen stärker an.

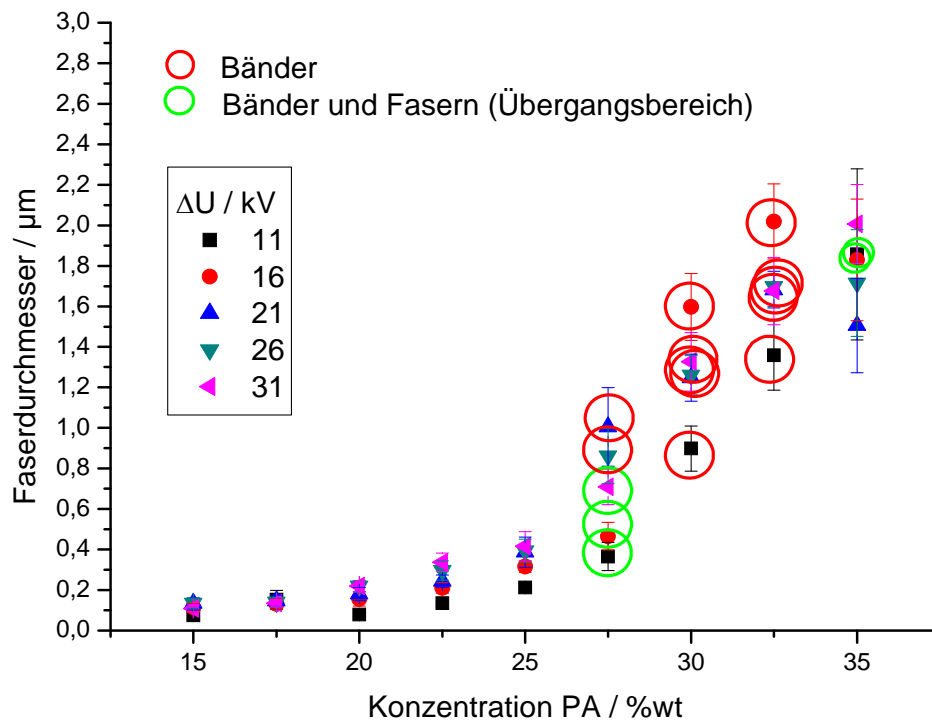
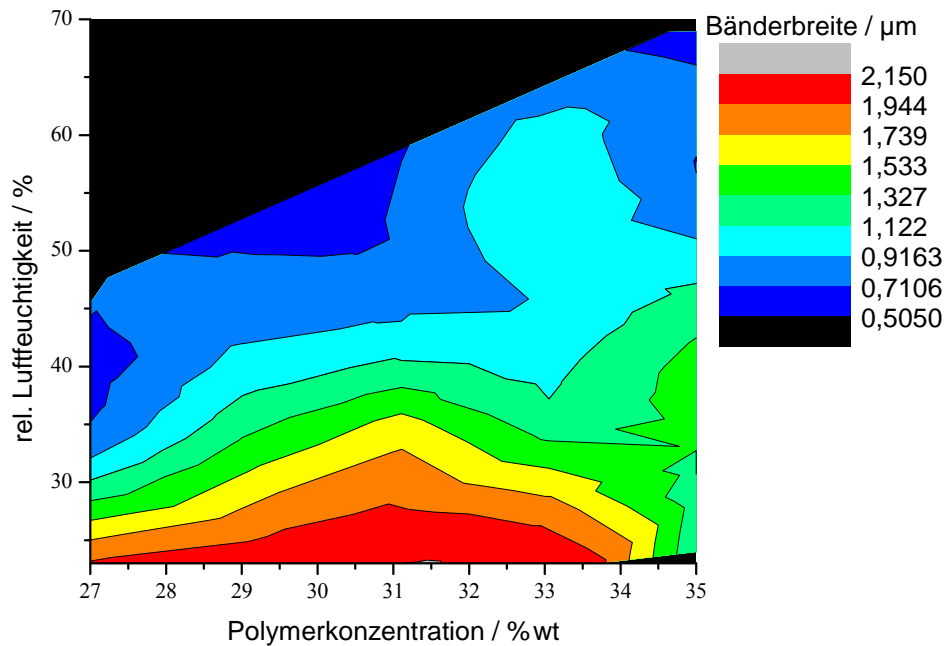


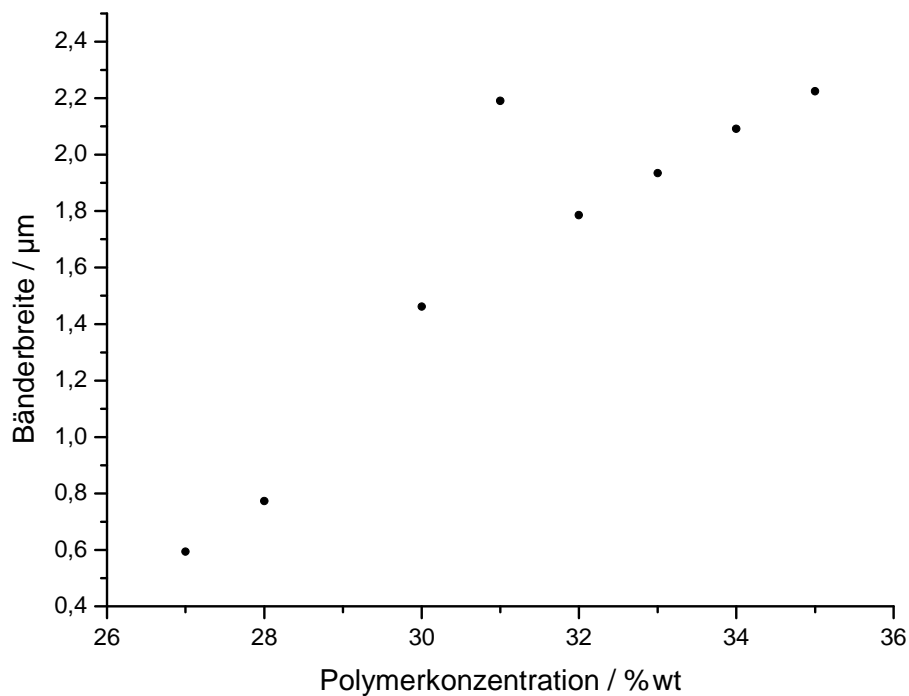
Abbildung 3.15: Graphische Darstellung der mittleren Faserdurchmesser von PA für verschiedene Polymerkonzentrationen. Es lässt sich eindeutig ein Anstieg des mittleren Faserdurchmessers mit zunehmender Konzentration feststellen. Gleichzeitig nimmt die Standardabweichung zu. Die Verteilung der Durchmesser wird breiter. Der Konzentrationsbereich bei dem Bänder auftreten, liegt zwischen 25 und 33%wt. Es treten bimodale Vliese mit Fasern und Bändern auf (grüne Kreise) und reine Bänderstrukturen (rote Kreise).

Die erhaltenen Faserdurchmesser schwankten zwischen 75 ± 20 nm für 15%wt und 2006 ± 194 nm für 35%wt. Für niedrige Konzentrationen verändern sich die Werte zunächst nicht stark; erst ab einer Konzentration von 25% tritt eine deutliche Veränderung ein. Man erkennt ebenfalls die ansteigende Standardabweichung, welche für eine breiter werdende Verteilung der Faserdurchmesser steht.

Anhand von Abbildung 3.15 lässt sich außerdem gut erkennen, dass die Bänderbildung häufig im Bereich zwischen 25 und 33%wt auftritt. Um die Unregelmäßigkeiten in diesem Zusammenhang genauer zu untersuchen, wurden in diesem Konzentrationsbereich gezielt Faser-Vliese hergestellt. Ein entscheidender Parameter, der dabei variiert wurde, ist die relative Luftfeuchtigkeit. Die Durchmesser wurden im REM bestimmt und sind in Abbildung 3.16 dargestellt.



a)



b)

Abbildung 3.16: Graphische Darstellung der mittleren Bänderbreite von PA für verschiedene Polymerkonzentrationen. a) Es lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung der rel. Luftfeuchtigkeit zu einer Verringerung der Bänderbreite führt. Ab einer kritischen Luftfeuchtigkeit findet ein Übergang von Bänder- zu Fasermorphologie statt (schwarze Fläche). Die Zahlenangaben zu den Flächen geben die Grenzwerte der Bänderbreite zu den farblich unterteilten Intervallen an. b) Bei konstanter Luftfeuchtigkeit von ca. 32% ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen Konzentration und Bänderbreite feststellbar. Die Bänderbreite steigt mit zunehmender Konzentration an. Die Angaben für niedrige Konzentrationen stellen die Breiten der erhaltenen Strukturen dar. Dies sind keine reinen Bänder mehr. Das Elektrospinnen erfolgte bei 20°C.

In Abbildung 3.16 ist der Zusammenhang zwischen Polymerkonzentration, Luftfeuchtigkeit und Bänderbildung zusammengefasst. Es lässt sich feststellen, dass eine Zunahme der Luftfeuchtigkeit einer Bänderbildung entgegenwirkt. Bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten erhält man beim Spinnen von Polyamid breite Bänder. Erhöht man die Luftfeuchtigkeit, so werden diese Bänder schmaler, bis schließlich ein Übergang zu einer Faserstruktur stattfindet. Dieser Übergang tritt ab einer Bänderbreite von etwa $0,7\ \mu\text{m}$ auf (Übergang von hellblauem zu dunkelblauem Bereich in Abb. 3.16a). Ab einer Breite von etwa $0,5\ \mu\text{m}$ liegen fast ausschließlich runde Fasern vor (schwarzer Bereich in Abb. 3.16a). In Abbildung 3.16b ist der Zusammenhang zwischen Polymerkonzentration und Bänderbreite bei einer konstanten Luftfeuchtigkeit von ca. 32% aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Bänderbreite direkt von der Konzentration abhängt und mit ihr linear ansteigt. Das führt zu Bändern mit einer Breite von über $2\ \mu\text{m}$ Breite für hohe Konzentrationen. Niedrige Konzentrationen liefern Bänder, die schon durch einen Übergang zur Faserstruktur geprägt sind. Die Durchmesser betragen etwa $0,6\ \mu\text{m}$.

Anhand von Abbildung 3.16a lässt sich erkennen, dass Bänderstrukturen aus höher konzentrierten Lösungen auch bei sehr hoher relativ Luftfeuchtigkeit erhalten werden können. Dieses Verhalten könnte ein Erklärungsansatz für den Konzentrationsbereich liefern, in dem Bänder erhalten werden. So ist für Konzentrationen von 27%wt schon eine Luftfeuchtigkeit von etwa 35% ausreichend, um Fasern zu erhalten. Verringert man die Konzentration, so sollten unter üblichen Bedingungen keine Bänder mehr auftreten.

Bänder stellen somit geeignete Morphologien dar, die von den Idealmodellen stark abweichen und es erlauben, den Einfluss einer Nichtidealität auf Vlieseigenschaften zu analysieren. Da außerdem noch der Einfluss der Vliesdicke und das Elektrospinnen auf Substrate analysiert werden sollten, musste für diese Versuche eine neuere Elektrospinnanlage verwendet werden.

Herstellung der Nanofaser-Vliese

Ausgehen von den oben erhaltenen Ergebnissen zu den Spinnparametern konnten nun Reihen von Faser-Vliese angefertigt und deren makroskopische Eigenschaften untersucht werden. Dabei wurden verschiedene Parameter variiert. Dazu zählen die Konzentration, die Luftfeuchtigkeit und die Spinnzeit. Alle übrigen Parameter wurden möglichst konstant gelassen und nur geringfügig angepasst, um ein stabiles Spinnen zu ermöglichen. Dabei wurde darauf geachtet, keine unerwünschten Morphologien zu erhalten (siehe Abb. 3.14). Für das Elektrospinnen wurde Anlage 2 gewählt. Die angelegte Spannung betrug 15 kV, der

Elektrodenabstand lag bei 15 cm. Der Vorschub wurde gering gehalten, so dass kein Tropfen der Lösung auftrat. Die Faser-Vliese wurden bei den eingestellten Luftfeuchtigkeiten gesponnen, so dass gezielt Fasern oder Bänder entstanden. Als Gegenelektrode diente ein rotierender Drehteller (siehe Kapitel 5). Für die Untersuchung des Einflusses der Fasermorphologie wurden sowohl Faser-Vliese als auch Bänder-Vliese gesponnen. Für die Betrachtung des Einflusses eines Substrates auf die Eigenschaften diente ein stabiler Cellulosefilter, der üblicherweise für die Filtration von Flüssigkeiten eingesetzt wird. Bei der so erhaltenen Struktur handelt es sich um ein physikalisch und chemisch heterogenes Vlies, welches somit über zwei unterschiedliche Schichten verfügt: dem Filtersubstrat und einer Nanofaserschicht.

Um zunächst einmal den Einfluss der Vliesdicke zu überprüfen, wurden für die genannten Untersuchungen Probenreihen mit unterschiedlichen Vliesdicken hergestellt. Dies geschah über die Einstellung der Spinnzeit.

Bestimmung der Vliesdicken

Zur Vliesdickenbestimmung wurden die in Kapitel 3.1 erklärten Messmethoden genutzt. Es erwies sich auch bei Polyamidvliesen als geeignetes Mittel, eine Mikrometerschraube zur Bestimmung der Dicken zu nutzen. Dazu wurden die Proben an 20 verschiedenen Stellen vermessen und der Mittelwert der Messungen bestimmt. Diese Methode erwies sich gegenüber den Messungen am REM und LSM als geeigneter, da gerade bei Betrachtung der Faser-Vliese auf Filtersubstrat eine große Streuung der ermittelten Vliese auftrat. Ursache hierfür waren die Unebenheiten des Filterpapiers, welches eine Vliesdicke von ca. 408 μm aufwies. Jedoch schwankte dieser Wert stellenweise um 60 μm . Aufgrund dieser Schwankungen und der unterschiedlichen Materialien in dem Filtersubstrat war für diese Versuchsreihe zwar eine Vliesdickenbestimmung möglich, jedoch keine Porositätsberechnung. Diese wurde für die übrigen elektrogesponnenen Vliese jedoch durchgeführt.

Bestimmung der Porositäten

Aufgrund der zentralen Bedeutung der Porosität für die Zusammenhänge der makroskopischen Eigenschaften wurde auch für elektrogesponnene Polyamid-Fasern die Porosität berechnet. Dies fand sowohl für Faser als auch Bänderstrukturen statt. Außerdem wurden die Übergangsbereiche untersucht, in denen beide Morphologien auftraten.

Zur Berechnung der Porosität wurden die Gleichungen 3.1 bis 3.3 verwendet und entsprechend die Dichte von Polyamid eingesetzt. Es wurde erwartet, dass die veränderte Fasermorphologie zu einer Beeinflussung der Porosität führt. Die Berechnung der Porositätswerte für verschiedene Polyamid-Vliese ist in Abbildung 3.17 angegeben.

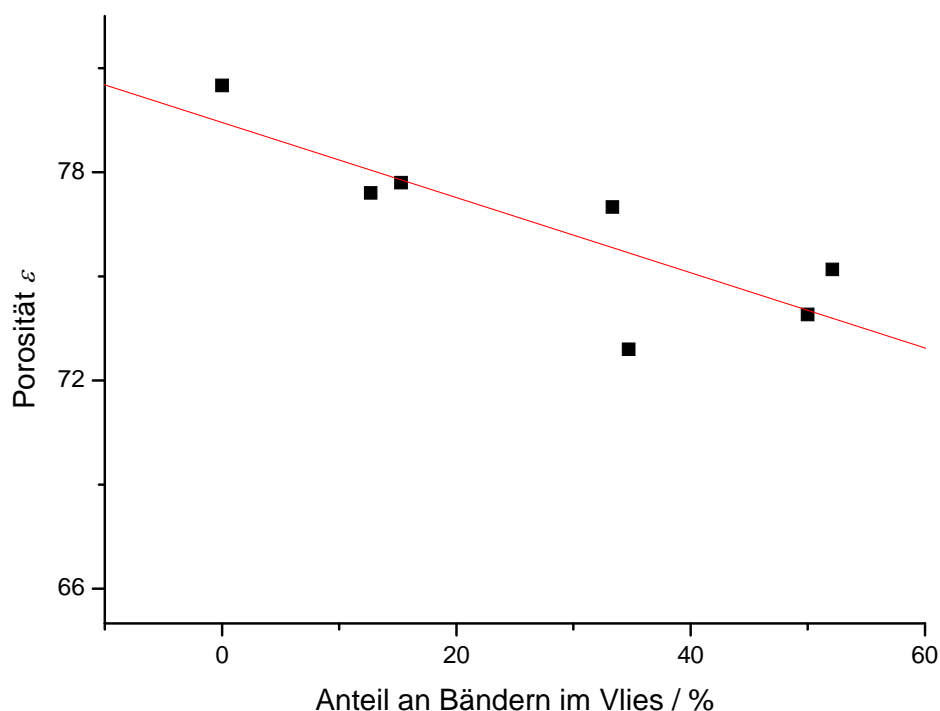


Abbildung 3.17: Graphische Darstellung der Porosität von PA-Vliesen in Abhängigkeit vom Anteil an Bändern in der Struktur. Es ist zu erkennen, dass die Porosität von reinen Faser-Vliesen bei ca. 0,82 liegt. Erhöht sich der Anteil an Bändern im Vlies, so verringert sich die Porosität annähernd linear. Ein Vlies mit einem Bänderanteil von 50% zeigt eine Porosität von ca. 0,75. Dieser Effekt ist vermutlich auf die Geometrie der Bänder zurückzuführen.

In Abbildung 3.17 ist der Zusammenhang zwischen Morphologie und Porosität zu erkennen. Nimmt der Anteil an Bändern im Vlies zu, erniedrigt sich die Porosität wie erwartet. Es wurde dabei festgestellt, dass die Porosität mit zunehmendem Bänderanteil sinkt. Den höchsten Wert zeigt somit ein reines Faser-Vlies ohne Bänder mit einem Wert von 0,82. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Werten von PAN-Vliesen. Erhöht man nun den Anteil an Bändern im PA-Vlies, so reduziert sich die Porosität merklich. Bei einem Bänderanteil von 50% liegt die Porosität bereits bei 0,75. Für reine Bänder ist somit eine Porosität von unter 0,7 zu erwarten. Ein solcher Zusammenhang wird bislang von theoretischen Modellen oder Experimenten nicht untersucht.

Die hier gezeigten experimentellen Ergebnisse zeigen deutliche, welchen Einfluss die Morphologie in einer Faserstruktur ausübt. Berücksichtigt man außerdem die Faserdurchmesser aus Tabelle 3.1, so wird deutlich, dass für gleiche Durchmesser nicht zwangsläufig gleiche Porositäten zu erwarten sind. Vielmehr müssen auch die Morphologien für eine solche Annahme sehr ähnlich sein.

Die Ursache für die geringere Porosität in Bändervliesen lässt sich über die Geometrie erklären. Während Fasern nur kleine Berührungspunkte untereinander ausbauen und der restliche Bereich aus Poren besteht, so können sich Bänder plan aufeinanderlegen, so dass keine Hohlräume zwischen ihnen bestehen. Dadurch wird das Porenvolumen verringert. Die relativ hohe Porosität, die dennoch auftritt, ist durch die mechanisch verursachte Schräglage und Verdrillung von einigen Bändern erklärbar.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst der Einfluss der Vliesdickenvariation auf die makroskopischen Eigenschaften überprüft. Dabei werden Kapillarporen und Permeabilitäten von Polyamid-Vliesen mit runden Fasern untersucht. Anschließend werden der Einfluss der Morphologie und der Einfluss von Filtersubstraten auf die makroskopischen Eigenschaften beleuchtet.

Einfluss der Vliesdicke auf die makroskopischen Eigenschaften

Zunächst sollte der Zusammenhang zwischen Vliesdicke und Kapillarporen analysiert werden. Dies geschah, da, wie bereits erwähnt, einige Besonderheiten bei der Betrachtung der Kapillarporendurchmesser in PAN-Vliesen auftraten. Die Ursache dieser Besonderheiten wurde in der Vliesdicke vermutet. Aus diesem Grund wurde in diesem Abschnitt der Effekt der Vliesdicke auf die unterschiedlichen Kapillarporen untersucht. Für die Bestimmung der Porendurchmesser wurden die *mean interception lengths* \bar{d} in diesem Kapitel nicht betrachtet, da sie für eine dreidimensionale Struktur unabhängig von der Vliesdicke sind.

Zunächst wurde das Verhalten von reinen Faser-Vliesen untersucht. Dazu wurden die hergestellten Polyamid-Vliese genutzt, die runde glatte Faserquerschnitte aufwiesen. Um den Einfluss der Vliesdicke zu ermitteln, wurden Reihen mit verschiedenen Spinnzeiten gesponnen. Die Durchmesser der Fasern betrugen 430 nm. Die Spinnparameter wurden so eingestellt, dass keine Verschmelzungen, ultrafeinen Netzwerke oder Bänder entstanden. Die Untersuchung der Kapillarporen erfolgte im Kapillarflussporometer. Es wurden sowohl der mittlere als auch der größte Porendurchmesser bestimmt. Ausgehend von Abbildung 3.6

wurde erwartet, dass eine Abhängigkeit zwischen Vliesdicke und Kapillarporen besteht. Es wurde vermutet, dass die Porendurchmesser sinken, wenn das Vlies dicker wird. Zu solchen Annahmen und Messungen sind keine Referenzen oder theoretischen Vorhersagen bekannt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.18 dargestellt und in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

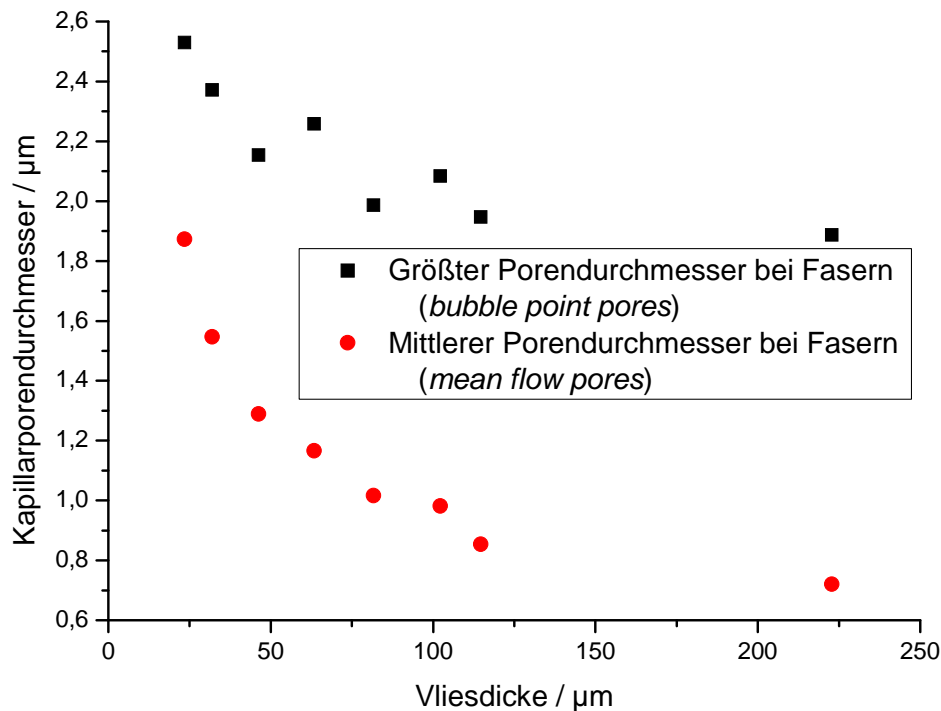


Abbildung 3.18: Graphische Auftragung der verschiedenen Kapillarporendurchmesser eines reinen PA-Faser-Vlieses gegen die Vliesdicke. Es ist eine klare Abhängigkeit zwischen den Porendurchmessern und der Vliesdicke festzustellen. Dies gilt sowohl für die mittleren Porendurchmesser (*mean flow pores*) als auch für die größten Poren (*bubble point pores*). Je dicker das Vlies, desto kleiner die Porendurchmesser. Ab einer Vliesdicke von ca. 100 μm tritt eine Sättigung ein, die Porendurchmesser konvergieren gegen einen festen Wert.

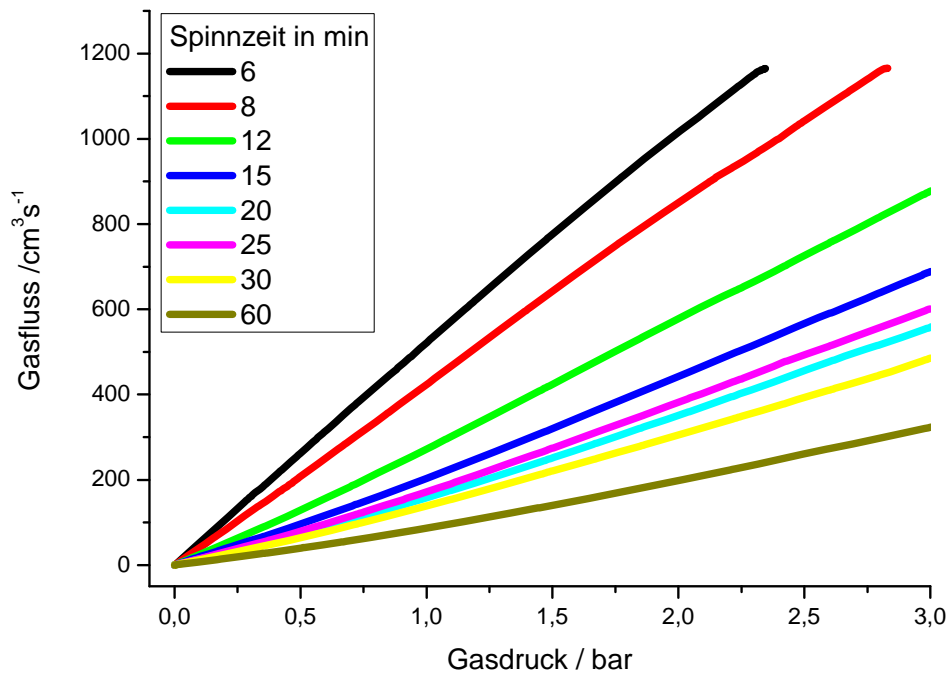
Man erkennt für reine Faser-Vliese eine Abhängigkeit des Kapillarporendurchmessers von der Vliesdicke. Je dicker das Vlies ist, desto kleiner sind die Kapillarporen. Dieser Zusammenhang gilt stärker für dünne Vliese und verliert an Bedeutung, wenn die Vliesdicken zunehmen. Es tritt eine Sättigung ein, die sich darin äußert, dass ab einer Vliesdicke von ca. 100 μm die Porendurchmesser kaum noch verringert werden, wenn die Vliesdicke erhöht wird. Zunächst zeigen sich Kapillarporen von 1,9 μm (*mean flow pores*) und 2,5 μm (*bubble point pores*) bei einer Vliesdicke von 23 μm . Wird die Vliesdicke erhöht auf 102 μm , so verringern sich die Porendurchmesser auf 1,0 μm bzw. 2,1 μm . Nimmt die Vliesdicke weiter zu, so verkleinern sich die Poren nur noch geringfügig. Dieser Zusammenhang zeigt, dass die Beschichtungszeit für bestimmte makroskopische Eigenschaften eine wesentliche Rolle spielt.

Ein solches Verhalten ist in den, in dieser Arbeit beschriebenen, Theorien nicht erklärt. Stattdessen gelten die Eigenschaften idealer Vliese unabhängig von der Vliesdicke.

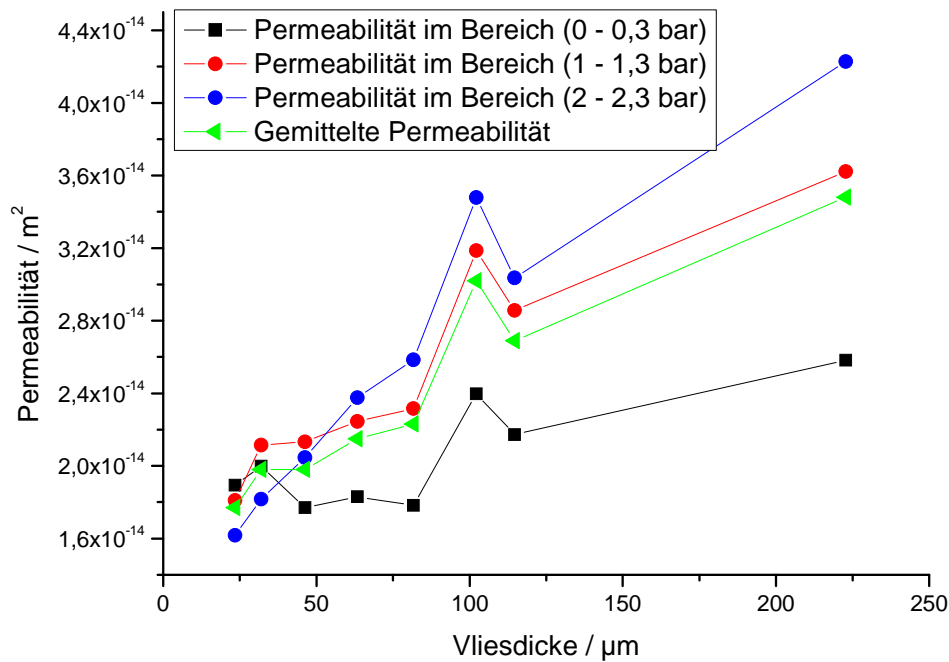
Über die in Abbildung 3.18 dargestellten Zusammenhänge lassen sich nun die Abweichungen und Ausreißer erklären, die in Kapitel 3.1 auftraten. Übermäßig große Poren kamen bei dünnen Vliesen vor, während dicke Vliese, relativ gesehen, kleine Poren zeigten. Die hier dargestellten Ergebnisse erklären auch die Abweichungen der Messwerte von den Idealwerten der Modelle in Abbildung 3.10. Ist das Faser-Vlies dünn, so treten überhöhte Werte für die größten Kapillarporen auf. Aus diesem Grund ist der Vergleich der idealen Porenstrukturen mit Kapillarporen nur bedingt sinnvoll.

In gleicher Weise wie für die Kapillarporen wurde der Einfluss der Vliesdicke auf Gasfluss und Permeabilität überprüft. Dabei wurde analog zu den Untersuchungen der PAN-Vliese vorgegangen. Es wurden Permeabilitäten der verschieden dicken PA-Vliese in unterschiedlichen Druckbereichen gemessen. Es wurde erwartet, dass die Gasflüsse abnehmen. Gleichzeitig wurde anhand der Ergebnisse aus Abbildung 3.9 erwartet, dass die Vliesdicke einen Einfluss auf die Permeabilität nimmt. Dies sollte laut Theorie nicht der Fall sein. Die erhaltenen Flusskurven und die ermittelten Permeabilitäten sind in Abbildung 3.19 aufgetragen. Die entscheidenden Messwerte lassen sich in Tabelle 3.3 finden.

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Spinnzeit der Gasfluss durch das Faser-Vlies abnimmt. Da die Spinnzeit die entstandene Vliesdicke widerspiegelt, kann gesagt werden, dass der Gasfluss mit zunehmender Vliesdicke stetig abnimmt (Abb. 3.19a). Dies steht im Einklang mit den theoretischen Betrachtungen. Weiterhin lässt sich anhand der Flüsse erkennen, dass das Verhalten der Kurven deutlich von der Vliesdicke abhängt. Während bei geringen Vliesdicken ein schwach konkaver Kurvenverlauf auftrat, verändert sich dieses Verhalten mit zunehmender Vliesdicke. Für große Dicken verliefen die Flusskurven in konvexer Form. Dies entspricht den Erwartungen, die bereits in Kapitel 3.1 angesprochen wurden. Es scheint, dass, neben dem stabilisierenden Effekt dünner Fasern mit vielen Vernetzungspunkten, eine weitere Stabilisierung der Vliese über die Vliesdicke erfolgt. Ein solches Verhalten wird in den theoretischen Betrachtungen von Tomadakis et al. nicht behandelt.



a)



b)

Abbildung 3.19: a) Fluss-Druck-Kurve der PA-Faser-Vliese für unterschiedliche Spinnzeiten. Die Spinnzeit gilt als Maß für die Vliesdicke. Man erkennt eine annähernd lineare Zunahme des Flusses mit steigendem Druck. Je höher die Spinnzeit (Vliesdicke), desto niedriger sind die Flüsse. Weiterhin nehmen die Kurven eine konvexe Form an, wenn die Spinnzeit (Vliesdicke) steigt. Die Flussgeschwindigkeiten lassen für Gasmoleküle den Diffusionsbereich nach Abbildung 2.29 vermuten. b) Permeabilitäten der unterschiedlichen PA-Faser-Vliese. Es wurden drei verschiedene Bereiche der Fluss-Druck-Kurven zur Berechnung der Permeabilitäten betrachtet: 0-0,3 bar, 1-1,3 bar und 2-2,3 bar. Die grüne Kurve gibt das arithmetische Mittel der Permeabilitäten an. Es ist ein tendenzieller Anstieg der Permeabilitäten mit steigender Vliesdicke festzustellen. Für hohe Drücke verläuft dieser Anstieg stärker.

Deutlicher zeigt sich dies in den gemessenen Permeabilitäten (Abb. 3.19b). Es ist ein klarer Zusammenhang zwischen Permeabilität und Vliesdicke feststellbar. Dies gilt sowohl für die Permeabilitäten im Einzelnen als auch für die gemittelten Werte. Aus Abbildung 3.19b kann entnommen werden, dass mit zunehmender Vliesdicke die Permeabilität zunimmt. Dies steht in klarem Widerspruch zu den Zusammenhängen der theoretischen Modelle, in denen die Permeabilität als konstant erwartet wird. Der in den Experimenten gemessene Anstieg zeigt, dass diese Annahme für elektrogesponnene Fasern (mit Durchmessern von einigen hundert Nanometern) nicht gilt. Die Zunahme der Permeabilität bedeutet jedoch nicht, dass der Gasfluss durch dicke Faser-Vliese größer ist. Vielmehr wird der Gasfluss durch weitere Faserschichten nicht in dem Maße verringert, wie es aufgrund der Theorie angenommen wird. Durch den Zusammenhang zwischen Gasfluss, Vliesdicke und Permeabilität resultiert dies in einer steigenden Permeabilität. Dieses Ergebnis gibt weiteren Aufschluss über das Verhalten von elektrogesponnenen Fasern und einen Erklärungsansatz für die in Kapitel 3.1 auftretenden Abweichungen. Die hohe Permeabilität einiger PAN-Vliese korreliert mit sehr hohen Vliesdicken, während niedrige Werte bei sehr dünnen Vliesen auftraten. Die Ursache für dieses Verhalten der Faser-Vliese könnte in Grenzflächeneffekten liegen. Bekannt ist, dass z. B. beim Fließen von Gas in Kapillaren hinein störende Einstömungsverzerrungen auftreten, für die korrigiert werden muss. Bei einer dickeren Schicht ist dieser Grenzflächeneffekt von immer geringerer Bedeutung für die Gesamtströmung.

Neben den ansteigenden Permeabilitäten lässt sich in Abbildung 3.19b außerdem die Konkavität bzw. Konvexität der Flusskurven überprüfen. Dies ist anhand der Permeabilitäten bei unterschiedlichen Drücken möglich. Man erkennt, dass für dünne Vliese die Permeabilität in niedrigen Druckbereichen am größten ist, während dicke Vliese hier die kleinsten Werte zeigten (schwarze und blaue Kurven). Weiterhin zeigt sich bei ansteigender Vliesdicke, eine zunehmende Diskrepanz zwischen den Permeabilitäten. Die Permeabilität bei niedrigen Drücken steigt nicht in dem Maße an wie bei hohen Drücken. Dies ist ein klares Indiz für eine Veränderung der Kurvenkrümmung und den Übergang in nicht klassische Diffusionsbereiche. Anhand der bisher durchgeführten Ergebnisse zu Permeabilitäten lässt sich sagen, dass sowohl die Vergrößerung der Faserdurchmesser, als auch die Erhöhung der Vliesdicke zu einer Erhöhung der Permeabilität führt. Weiterhin zeigen dünne Fasern und dicke Vliese eine deutlich höhere mechanische Stabilität. Dies ist vermutlich auf die Kontaktpunkte zwischen den Faser zurückzuführen, die vermutlich linear mit der Vliesdicke und zur dritten Potenz des Faserradius ansteigt.

Die hier erhaltenen Zusammenhänge sind nur teilweise durch die beschriebene Theorie erklärbar. Der Einfluss der Vliesdicke und des *Knudsen Bereichs* wird gänzlich unberücksichtigt gelassen. Diese Abweichungen vom idealen System lassen sich noch verstärken, wenn die Morphologie der Fasern gezielt modifiziert wird. Dies soll im folgenden Abschnitt anhand der Untersuchung an Vliesen, aufgebaut aus Bänderstrukturen, erfolgen.

Einfluss der Fasermorphologie auf die makroskopischen Eigenschaften

Einflüsse der Vliesdicke auf die Porendurchmesser wurden bisher für reine Faser-Vliese untersucht. Diese Experimente sollen nun auf Bänderstrukturen ausgedehnt werden. Dazu wurden unter Berücksichtigung der Spinnparameter PA-Vliese gesponnen, die reine Bänderstrukturen aufwiesen. Die erhaltenen Bänder hatten eine Breite von ca. 1760 nm. Es wurden unterschiedlich dicke Vliese gesponnen. Es wurde erwartet, dass die Morphologie einen Einfluss auf die Porenstruktur hat. Zu diesen Morphologien sind jedoch keine Studien der makroskopischen Eigenschaften bekannt, weshalb nur Vermutung angestellt werden konnten. Die Messergebnisse zu den Bändern wurden mit den Ergebnissen zu runden Fasern aus Abbildung 3.18 verglichen (siehe Abbildung 3.20). Die exakten Messwerte sind in Tabelle 3.3 angegeben.

Die Ergebnisse zu Bändervliesen zeigten einen deutlichen Einfluss der Morphologie auf die Kapillarporen. Dies war zu erwarten, da die veränderte Morphologie eine starke Abweichung zu den Annahmen der idealen Modelle darstellte. Wie in Abbildung 3.20 angegeben zeigten Bänderstrukturen kleine Kapillarporen. Das äußerte sich vor allem in den Durchmessern der *mean flow pores*. Diese lagen in einem Bereich von 0,7 bis 1,1 μm . Vergleicht man diese Werte mit den mittleren Porendurchmessern in Vliesen, aufgebaut aus runden Fasern mit Durchmessern von 430 nm, so erkennt man große Unterschiede. Die Porendurchmesser von runden Fasern lagen bei gleicher Vliesdicke mit 1,2 bis 1,8 μm etwa doppelt so hoch wie bei Bänderstrukturen. Weiterhin fällt auf, dass Bändervliese mit einer Vliesdicke von 64 μm mittlere Kapillarporendurchmesser von 0,8 μm besaßen. Bei runden Fasern traten solche Porendurchmesser erst ab einer fast dreimal größeren Vliesdicke von 223 μm auf.

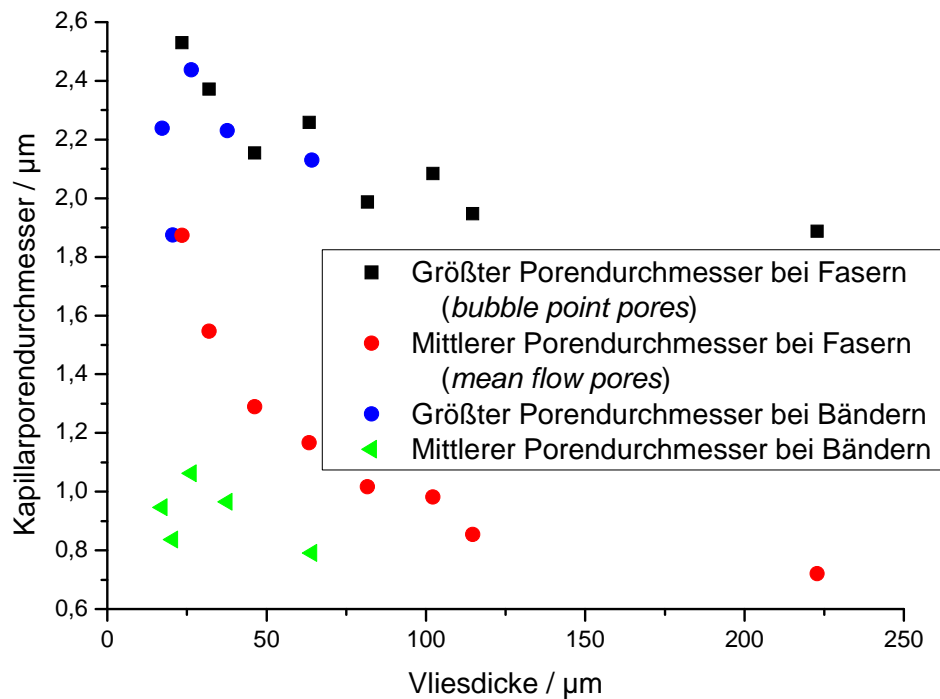


Abbildung 3.20: Graphische Auftragung der verschiedenen Kapillarporendurchmesser von reinen PA-Faser-Vliesen und PA-Bändervliesen gegen die Vliesdicke. Es ist eine klare Abhängigkeit zwischen den Porendurchmessern und der Vliesdicke festzustellen. Gleichzeitig ist der Einfluss der Fasermorphologie auf die Porendurchmesser erkennbar. Dies gilt sowohl für die mittleren Porendurchmesser (*mean flow pores*) als auch für die größten Poren (*bubble point pores*). Die Verringerung des mittleren Porendurchmessers mit steigender Vliesdicke ist für Bänderstrukturen nicht so gut erkennbar, jedoch scheint eine Verringerung der mittleren Porendurchmesser einzutreten. Es ist auffällig, dass die mittleren Porendurchmesser deutlich unterhalb der Werte für Faser-Vliese gleicher Vliesdicke liegen.

Es lässt sich bei Betrachtung von Abbildung 3.20 für Bändervliese erkennen, dass eine Zunahme der Vliesdicke nur zu einer geringfügigen Verkleinerung der Poren führt. Aufgrund der Morphologie ist der Effekt der Vliesdicke auf die Kapillarporendurchmesser vermutlich nicht so stark ausgeprägt wie bei Faser-Vliesen.

Die Zusammenhänge zwischen Vliesdicke und Kapillarporendurchmesser müssen stets unter Berücksichtigung der Geometrie von Bändern und Fasern betrachtet werden. Mit 1760 nm sind die Bänderbreiten viermal so groß wie die verglichenen Faserdurchmesser. Um den Einfluss der Morphologie auf die Vlieseigenschaften zu ermitteln, eignet sich daher ein Vergleich der Bänder mit Faserstrukturen gleichen Durchmessers besser (siehe Abbildung 3.6). Runde Faserstrukturen mit einem Durchmesser von 1760 nm zeigen demnach einen mittleren Porendurchmesser von ca. 7 μm . Die untersuchten Bänderstrukturen haben jedoch mittlere Porendurchmesser von unter 1 μm . Dieser Unterschied ist eindeutig auf die Morphologie der gesponnenen Fasern/Bänder zurückzuführen. Durch die Anisotropie der Bändermorphologie wird die Abscheidung während des Elektrosinnens beeinflusst. Die

Bänder lagern sich schichtweise so ab, dass die Porosität deutlich verringert wird (Abb. 3.17). Aufgrund der breiten und flachen Bänderform kommt es zu einer starken Überlappung der Bänder im Vlies. Die entstehende Vliesarchitektur weist aufgrund dieses Prozesses neben der niedrigeren Porosität auch deutlich kleinerer Kapillarporen auf als korrespondierende simulierte Faser-Vliese mit Faserdurchmessern von 1760 nm.

Ein solches Verhalten unterschiedlicher Fasermorphologien ist in den theoretischen Betrachtungen von Tomadakis et al. nicht berücksichtigt. Diese untersuchten nur ideale Modelle mit gleichmäßig runden Fasern.

Der Einfluss von Bänder- und Fasermorphologien auf die Permeabilitäten der Vliese wurde in dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Dazu wurden die Permeabilitäten von verschiedenen dicken Bändervliesen bestimmt und mit den Permeabilitäten von Faser-Vliesen aus Abbildung 3.19 verglichen. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit von der Vliesdicke in Abbildung 3.21 dargestellt. Dabei wurden unterschiedliche Druckbereiche zur Bestimmung der Permeabilität heran gezogen.

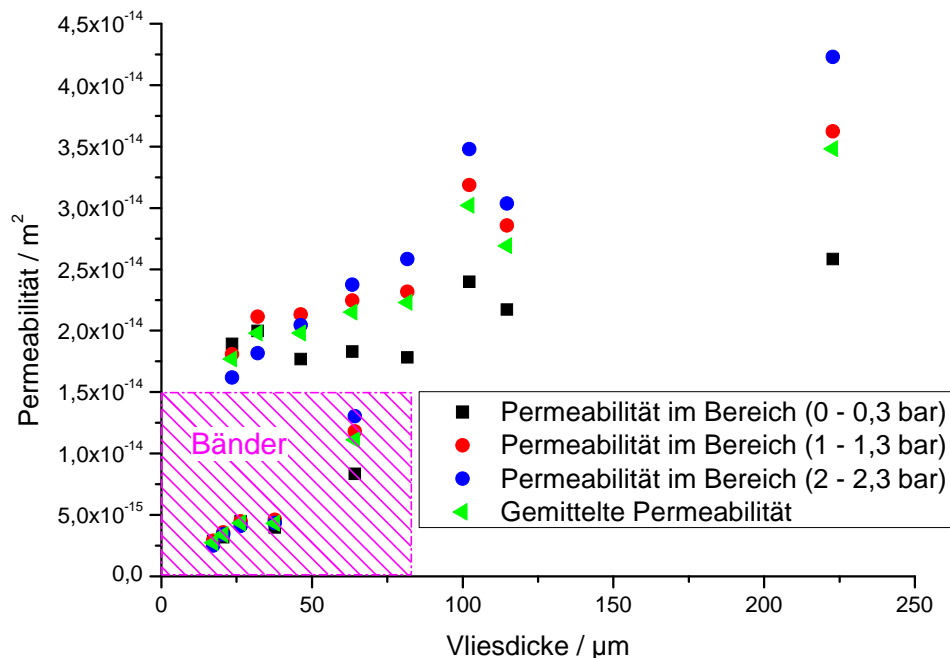


Abbildung 3.21: Permeabilitäten der unterschiedlichen PA-Faser-Vliese, verglichen mit PA-Bändervliesen. Es wurden drei verschiedene Bereiche der Fluss-Druck-Kurven zur Berechnung der Permeabilitäten betrachtet: 0-0,3 bar, 1-1,3 bar und 2-2,3 bar. Die grünen Punkte geben das arithmetische Mittel der Permeabilitäten an. Es ist ein deutlicher Anstieg der Permeabilitäten mit steigender Vliesdicke festzustellen. Dies gilt auch für Bänderstrukturen. Die Permeabilitäten von Bändervliesen (magenta Fläche) liegen eine Größenordnung niedriger als bei Faser-Vliesen.

Anhand von Abbildung 3.21 ist der Zusammenhang zwischen Morphologie, Vliesdicke und Permeabilität deutlich zu erkennen. Es zeigt sich anhand der Experimente, dass ebenso wie für Fasern auch die Permeabilität von Bändern mit zunehmender Vliesdicke ansteigt. Über ein solches Verhalten wurde bislang nicht berichtet. Außerdem nimmt die Permeabilität bei höheren Drücken stärker als bei niedrigen. Dieses Verhalten ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei runden Fasern.

Eine weitere Besonderheit von elektrogesponnenen Bändern ist die Tatsache, dass die gemessenen Permeabilitäten um eine Größenordnung niedriger liegen als die Permeabilitäten von elektrogesponnenen Faser-Vliesen. Diese Eigenschaft ist durch die Struktur erklärbar, die von den Bändern vorgegeben wird. Das Verhältnis von Breite zu Höhe der Bänder bestimmt die geringere Porosität (Abb. 3.17) und die geringeren Kapillarporendurchmesser (Abbildung 3.20). Dadurch wird auch die Permeabilität der Bändervliese stark beeinflusst. Außerdem gilt für diese nicht idealen Strukturen eine stärkere Anisotropie bezüglich der Flussrichtung. Die Bänder liegen in Schichten vor, so dass der Fluss orthogonal zu diesen Schichten auf die breite Seite der Bänder trifft und der Gasfluss nicht mehr den idealen Strömungslinien anhand des *Kubawara* Strömungsfeldes entsprechen kann (siehe Abb. 2.32). Durch diesen Effekt lässt sich die deutlich geringere Permeabilität in realen Bändervliesen erklären. Dass dennoch die Permeabilität ansteigt, ist ein Phänomen, das aufgrund der starken Abweichungen vom idealen Modell nicht klar geklärt werden kann. Eine mögliche Ursache könnten die bereits beschriebenen Einstömungsverzerrungen an den Grenzflächen sein. Für Bändervliese sollte ein solcher Effekt ebenso auftreten wie für runde Fasern. Bei dickeren Schichten ist dieser Grenzflächeneffekt von immer geringerer Bedeutung für die Gesamtströmung, so dass die Permeabilität zunimmt.

Einfluss von Filtersubstraten (Heterogenität) auf die makroskopischen Eigenschaften

Für viele Anwendungsgebiete werden Faser-Vliese nicht ohne stabilisierende Trägermaterialien verwendet. Die Filtrationstechnik ist hierfür ein prominentes Beispiel. Seien es grobe Mikrofasern oder aber elektrogesponnene Nanofaser-Vliese, meist wird zur Unterstützung der mechanischen Eigenschaften ein Filtersubstrat benutzt. Dieses verbessert unter anderem die Resistenz gegen den dauerhaften Druck von Gas und Flüssigkeit. Gesponnene Fasern werden zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften üblicherweise als Schicht auf solche Filter gesponnen. Da die in dieser Arbeit vorgestellten theoretischen Vorhersagen und Ergebnisse auch für die Gestaltung von Nanofaserfiltern genutzt werden sollen, war die Untersuchung von besponnenen Filterpapieren ein wesentliches

Charakterisierungskriterium. Zu solchen heterogenen Strukturen von Fasern und Filter sind Studien bekannt, von denen einige in Kapitel 2.3 vorgestellt wurden. In diesen Studien werden jedoch meist industriell relevante Größen bestimmt. Makroskopische Eigenschaften, wie sie in der hier vorliegenden Arbeit untersucht werden, werden nicht weiter betrachtet.

Für die Experimente wurde ein Filterpapier aus Cellulose verwendet, welches für die Filtration von Flüssigkeiten eingesetzt wird. Dieses Papier war sehr stabil und druckbeständig. Es hatte eine Vliesdicke von $408 \pm 60 \mu\text{m}$. Als Fasermaterial wurde auch hier Polyamid verwendet, welches wie oben beschrieben in Anlage 2 direkt auf das Filterpapier gesponnen wurde. Es wurden zwei verschiedene Polymerkonzentrationen verwendet, um den Einfluss des Faserdurchmessers auf die Filtereigenschaften ermitteln zu können. Die erhaltenen Fasern waren stets glatt und rund und zeigten keine weiteren auffälligen Morphologien (siehe Abb. 3.14a). Zur Bestimmung des Einflusses der Vliesdicke in solchen Filterarchitekturen wurden unterschiedliche Mengen an Polymerlösung versponnen.

Der Einfluss von Faser- und Vliesdicke auf die Porendurchmesser wurde anhand der Kapillarporen bestimmt; die *mean interception length* kann nicht zu Rate gezogen werden, da es sich bei dem Filter um ein Zwei-Komponenten System handelt, wofür die Modelle von Tomadakis et al. keine Aussage treffen. Stattdessen sollten die Untersuchungen von Trafeshi et al. und Gradon et al. aus Kapitel 2.3 berücksichtigt werden, da hier Filter und Filterarchitekturen betrachtet wurden. Anhand der bisherigen Erkenntnisse wurde erwartet, dass auch auf Filtersubstraten die Vliesdicke und der Faserdurchmesser der Nanofaserschichten einen Einfluss auf die Kapillarporen haben. Die Ergebnisse zu den experimentell bestimmten Kapillarporendurchmessern der in dieser Arbeit hergestellten Filtervliese sind in Abbildung 3.22 dargestellt.

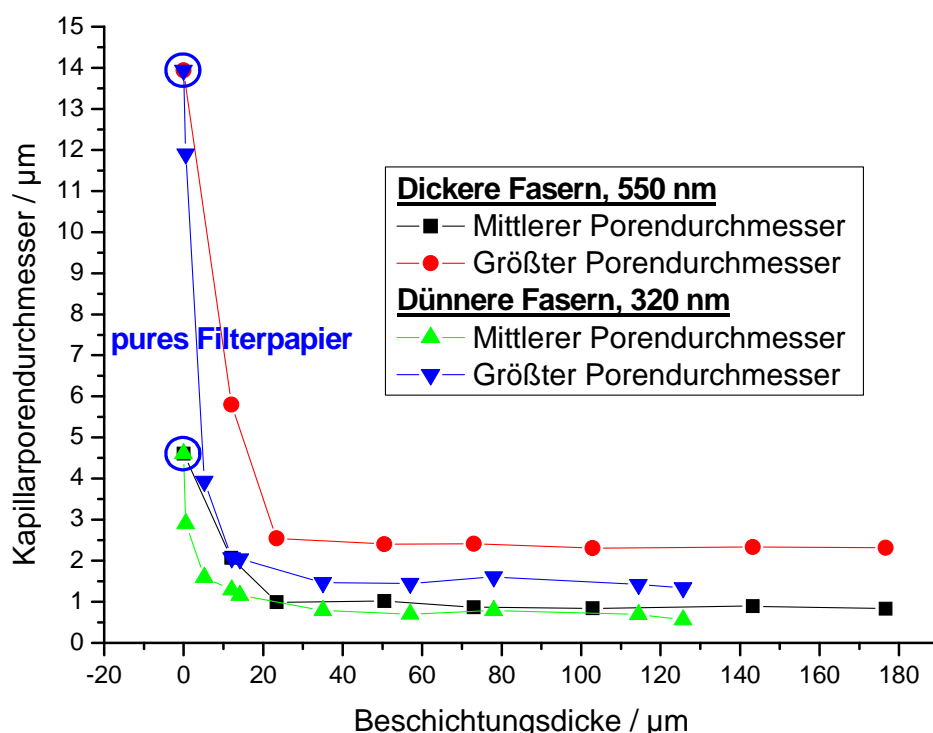


Abbildung 3.22: Graphische Auftragung der Kapillarporendurchmesser von unterschiedlich besponnenen Filterpapieren. Die Abszisse in dieser Darstellung gibt nicht die Vliesdicke des Gesamtfilters wieder, sondern die Dicke der elektrogenesponnenen Schicht. Um die Gesamtdicke zu erhalten, müssen noch $408\text{ }\mu\text{m}$ addiert werden. Die Porendurchmesser bei einer Beschichtungsdicke von $0\text{ }\mu\text{m}$ stehen für das unbehandelte Filterpapier (blaue Kreise). Es ist ein klarer Zusammenhang zwischen den Porendurchmessern und der Vliesdicke festzustellen. Dies gilt sowohl für die mittleren Porendurchmesser (*mean flow pores*), als auch für die größten Poren (*bubble point pores*). Je dicker das Vlies ist, desto kleiner sind die Porendurchmesser. Für die Filterpapiere tritt eine Sättigung ab einer Vliesdicke von ca. $20\text{ }\mu\text{m}$ ein, die Porendurchmesser konvergieren gegen einen festen Wert. Es ist weiterhin zu erkennen, dass dickere Fasern zu größeren Porendurchmessern führen. Dies ist in der Darstellung deutlicher für die größten Poren zu sehen.

Anhand der experimentellen Ergebnisse zu besponnenen Filtern lassen sich einige Zusammenhänge erkennen, die für die Filterkonstruktion eine Rolle spielen. So ist in Abbildung 3.22 deutlich zu sehen, dass die Wahl des Faserdurchmessers wichtig für die entstehenden Porendurchmesser des Filteraufbaus ist. Je dicker die Faser, desto größer ist die Pore. Dies gilt vor allem für die *bubble point pore*. Ein solcher Zusammenhang steht in Einklang mit den Ergebnissen zu reinen PAN-Vliesen in Abbildung 3.6. Diese Tendenz ist auch konform mit den Erwartungen der theoretischen Modelle.

Weiterhin erkennt man in Abbildung 3.22 eine starke Abhängigkeit der Kapillarporendurchmesser des Gesamtfilters von der Dicke des elektrogenesponnenen Faser-Vlieses. Es ist offensichtlich, dass schon eine geringe Beschichtung mit Nanofasern ausreicht, um einen deutlichen Effekt auf die Poren auszulösen. Reine Filterpapiere zeigen mittlere Porendurchmesser von $4,6\text{ }\mu\text{m}$. Eine Faser-Vliesdicke von wenigen Mikrometern reduziert

diesen Wert auf weniger als die Hälfte. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Vliesdicke ab. Ab einer kritischen Beschichtungsdicke tritt keine Veränderung der Kapillarporendurchmesser mehr ein. Es kommt zu einer Sättigung. Für die hier besponnenen Filter tritt diese Sättigung ab einem Wert von ca. 20 μm Schichtdicke auf. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Messungen an reinen PA-Faser-Vliesen (Abb. 3.18), so ist eine Übereinstimmung im Verhalten der Poren auffällig. Dies betrifft die Reduzierung der Durchmesser und den Sättigungsprozess. Ein klarer Unterschied liegt allerdings vor, wenn man den Bereich der eintretenden Sättigung betrachtet. An reinen Faser-Vliesen kommt es deutlich später zum Erreichen der Sättigung. Vermutlich liegt dieser Unterschied in der Verwendung des Filtersubstrats. Dieses beeinträchtigt den Abscheidungsprozess der Fasern. Vergleicht man die Werte der Porendurchmesser, wird diese Vermutung bestätigt. Für gleiche Vliesdicken zeigten sich ähnliche Porengrößen. Lediglich bei geringer Beschichtung nimmt das Filtersubstrat Einfluss auf die Porendurchmesser.

Die Ergebnisse über die Porendurchmesser dieser realen Systeme liefern wichtige Informationen zum Design von Filtern. Die Porendurchmesser als wichtige Größe können bis zu einem gewissen Grad eingestellt werden. Erhöht man die Beschichtung jedoch über einen bestimmten Schwellenwert, so kommt es zu keiner weiteren Modifizierung der Porengröße mehr.

Um diese Expertise in einen konkreten Kontext bringen zu können, muss für die realen Filtersysteme noch das Permeationsverhalten untersucht werden. Erst wenn dies auch geschieht, ist die Qualität der elektrogesponnenen Strukturen für die Filtration evaluierbar.

Aus diesem Grund wurde an den realen Filtersubstraten mit Nanofaserbeschichtung die Permeabilität bestimmt. Dies geschah analog zu bisherigen Messungen. Allerdings musste aufgrund der Definition und Gleichung 2.18 zur Bestimmung der Permeation die komplette Probendicke verwendet werden, welche sich aus Filterdicke und Beschichtungsdicke zusammensetzt. Daher sind die Ergebnisse nur unter Vorbehalt mit den bislang dargestellten Permeabilitäten vergleichbar. Es wurde für die Experimente angenommen, dass ein ähnlicher Effekt der Vliesdicke auftritt, wie in Abbildung 3.19. Weiterhin wurde erwartet, dass das reine Filterpapier mit Abstand die höchste Permeabilität zeigt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.23 graphisch angegeben.

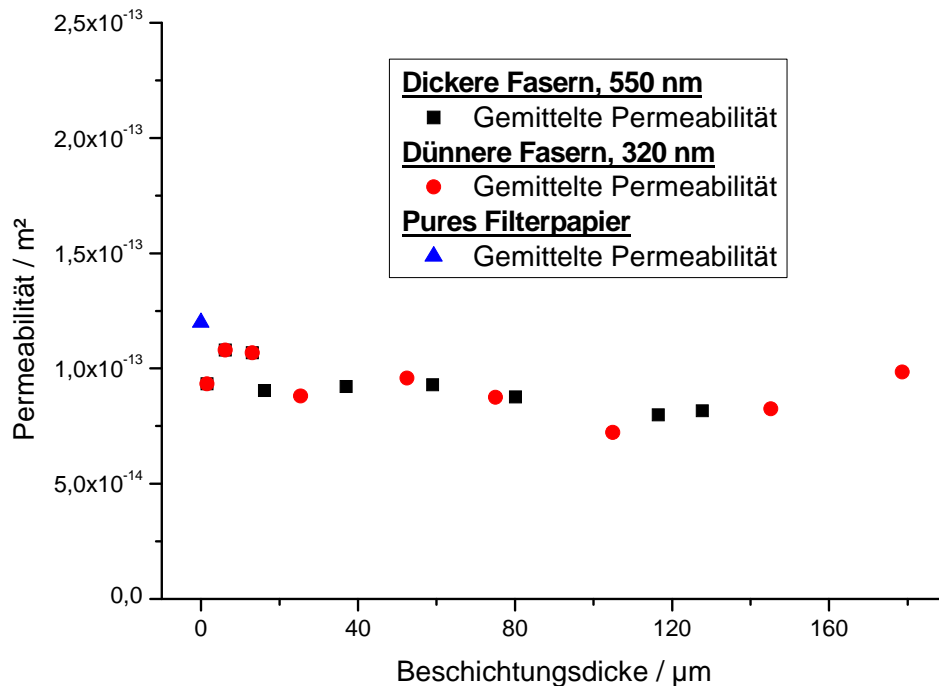


Abbildung 3.23: Permeabilitäten der unterschiedlichen besponnenen Filterpapiere. Es ist der Übersicht halber die gemittelte Permeabilität (über die Druckbereiche 0-0,3, 1-1,3 und 2-2,3 bar) angegeben. Die Permeabilitäten sind gegen die Beschichtungsdicken aufgetragen. Diese Dicken geben die Höhe der elektrogenannten Faser-Vliese auf dem Filter an. Zur Berechnung der Permeabilitäten wurde jedoch die Gesamthöhe des Filters verwendet. Die Permeabilitäten sind für zwei verschiedene Faserdicken angegeben und mit der Permeabilität eines unbesponnenen Filterpapiers verglichen. Man erkennt, dass für alle betrachteten Proben die Permeabilität annähernd konstant ist. Es ist weder eine Abhängigkeit von Faser- noch Beschichtungsdicke erkennbar. Weiterhin sind die Werte für besponnene kaum geringer als für unbeschichtete Filter. Dass kein Anstieg der Permeabilität mit der Beschichtungsdicke vorliegt, liegt an der notwendigen Berechnung über die Gesamtdicke.

Vergleicht man die Ergebnisse zu den gemittelten Permeabilitäten der besponnenen Filterpapiere, so ist auffällig, dass die erhaltenen Werte für die Permeabilitäten alle in einer Größenordnung um $1,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ schwanken. Die Abweichungen der unterschiedlichen Vliese sind dabei gering, so dass gesagt werden kann, die Werte sind unbeeinflusst durch die Dicke des Faser-Vlieses auf dem Filter. Dieser Effekt gilt sowohl für die dickeren Fasern mit einem Durchmesser von 550 nm als auch für die dünneren Fasern mit Durchmessern von 320 nm. Weiterhin kann festgehalten werden, dass der Unterschied der Permeabilitäten von besponnenen und unbesponnenen Filtern so gering ist, dass er vernachlässigbar ist. Dies ist überraschend, da angenommen wurde, die unbeschichteten, reinen Filter zeigen deutlich höhere Permeabilitäten. Diese Annahme beruht auf den Ergebnissen in Abbildung 3.22 und den allgemeinen Theorien zu Filtration aus Kapitel 2.3. Die Ergebnisse in Abbildung 3.23 machen jedoch deutlich, dass trotz der großen Porendurchmesser die Permeabilität kaum höher ist als in den Zwei-Komponenten Systemen aus Nanofasern und Filterpapier. Ein solches Verhalten

wird von den theoretischen Betrachtungen nicht behandelt und gibt Grund zu der Annahme, dass die elektrogesponnenen Fasern den Fluss durch das Filter nur unmerklich beeinträchtigen. Vermutlich setzen *Knudsen Bereich* und *Slip-Flow* ein, so dass der Gasfluss hauptsächlich durch das Filtersubstrat bestimmt wird. Diese Vermutung ist konsistent mit den Ergebnissen von Gradon et al. Diese fanden durch Simulationen heraus, dass durch Nanofaserbeschichtung sowohl Druckverlust⁴ als auch Filtereffizienz anstiegen (Kapitel 2.3). Da der Druckverlust direkt mit dem Gasfluss (und somit mit der Permeabilität) in Verbindung steht und die Filtereffizienz mit den Porendurchmessern, sind die hier vorgestellten Ergebnisse ähnlich interpretierbar. Es kommt zu einer Verringerung der Porendurchmesser und des Gasflusses (nicht gezeigt). Laut Gradon et al. gleicht die Filtereffizienz den Druckverlust mehr als aus, wodurch die Qualität der Filtration steigt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente lassen ein solches Ergebnis erwarten. Der Gasfluss nimmt nur geringfügig ab, was anhand der konstanten Permeabilität bestätigt werden kann. Dagegen erfahren die Porendurchmesser eine deutliche Verkleinerung. Dies spricht für eine Erhöhung der Filtereffizienz.

Das Verhalten der Permeabilität der Filter zeigt keine Abhängigkeit von der Beschichtungsdicke. Dieses Verhalten widerspricht den bisherigen Erkenntnissen zu reinen Faser-Vliesen und Bändern. Es muss aber klar gestellt werden, dass bei dem hier betrachteten System die Interpretation der Permeabilität schwieriger ist. In der Theorie werden nur homogene Vliese betrachtet. Die Kombination aus Nanofasern und grobem Filtersubstrat wird nicht gesondert berücksichtigt. Um dennoch eine Aussage über die Permeabilität erhalten zu können, wurde zur Berechnung die Dicke des Filtersubstrats zu der Faser-Vliesdicke addiert. Aufgrund des mathematischen Zusammenhangs (Gleichung 2.18 und 3.5) führt dies zu einer Relativierung der Messunterschiede. Nimmt man anstelle der Gesamtdicke die Faser-Vliesdicke, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wie er in Abbildung 3.21 erfahren wurde.

Die hier erlangten Ergebnisse zu den makroskopischen Eigenschaften von Filterarchitekturen zeigen, dass die Porengröße nicht zwangsläufig die Permeabilität beeinflusst. Außerdem zeigen sie, dass eine zunehmende Beschichtung nicht automatisch zu einer Verkleinerung der Porendurchmesser führt. Durch diese Ergebnisse können die Eigenschaften von Filtern und Faser-Vliesen besser abgestimmt werden, so dass optimierte poröse Strukturen entstehen.

⁴ Der Druckverlust steht in direktem Zusammenhang zum Gasfluss. Für die Bestimmung der Permeabilität muss jedoch immer auch die Vliesdicke berücksichtigt werden. Daher kann es bei unterschiedlich dicken Vliesen vorkommen, dass der Druckverlust zunimmt (Gasfluss sinkt), aber die Permeabilität nimmt zu.

Vergleich von realen Experimenten und Theorie (Monte Carlo Simulationen)

Die Vliesstrukturen, die in diesem Kapitel behandelt wurden, stellen stärkere Abweichungen von den Restriktionen des idealen Modells dar als PAN-Fasern. Aus diesem Grund ist es schwierig, sie direkt mit den simulierten Strukturen von Tomadakis et al. zu vergleichen. Es wurde in den theoretischen Betrachtungen weder ein Einfluss der Vliesdicke festgestellt, noch wurden Bänderstrukturen oder Kombinationen aus verschiedenen Materialien untersucht.

Die heterogenen Strukturen aus Filter und Fasern können aufgrund der Komplexität nur unter vielen Vorbehalten im Rahmen der theoretischen Modelle verglichen werden. Aus diesem Grund wurden im Folgenden die Vliesdickenabhängigkeit und der Einfluss der Morphologie auf wichtige makroskopische Eigenschaften betrachtet. Um die Befunde der Experimente an realen Faser-Vliesen mit den Vorhersagen Simulationen von Tomadakis et al. vergleichen zu können, mussten die wichtigen Größen in eine reduzierte Form gebracht werden. Doch zunächst sollen die weiter oben beschriebenen Eigenschaften nochmals tabellarisch aufgeführt werden.

Tabelle 3.3: Zusammenhang zwischen Fasermorphologie, Faserdurchmesser d , Vliesdicke h , Porosität ε , Kapillarporen und gemittelter Permeabilität k der elektrogesponnenen PA-Vliese.

| Fasern $\varepsilon = 0,82, d = 430 \text{ nm}$ | | | | Bänder $\varepsilon = 0,70, d = 1760 \text{ nm}$ | | | |
|--|---------------------------------------|--|--------------------------------|---|---------------------------------------|--|--------------------------------|
| $h / \mu\text{m}$ | <i>Mean flow pore</i> / μm | <i>Bubble point pore</i> / μm | k (gemittelt) / m^2 | $h / \mu\text{m}$ | <i>Mean flow pore</i> / μm | <i>Bubble point pore</i> / μm | k (gemittelt) / m^2 |
| 23,5 | 1,87 | 2,53 | $1,77 \cdot 10^{-14}$ | 17,2 | 0,95 | 2,24 | $2,75 \cdot 10^{-15}$ |
| 31,9 | 1,55 | 2,37 | $1,98 \cdot 10^{-14}$ | 26,4 | 1,06 | 2,44 | $4,35 \cdot 10^{-15}$ |
| 46,3 | 1,29 | 2,15 | $1,98 \cdot 10^{-14}$ | 37,6 | 0,97 | 2,23 | $4,31 \cdot 10^{-15}$ |
| 63,4 | 1,17 | 2,26 | $2,15 \cdot 10^{-14}$ | 20,6 | 0,84 | 1,87 | $3,40 \cdot 10^{-15}$ |
| 81,6 | 1,02 | 1,99 | $2,23 \cdot 10^{-14}$ | 64,2 | 0,79 | 2,13 | $1,11 \cdot 10^{-14}$ |
| 102,2 | 0,98 | 2,08 | $3,02 \cdot 10^{-14}$ | | | | |
| 114,7 | 0,85 | 1,95 | $2,69 \cdot 10^{-14}$ | | | | |
| 222,8 | 0,72 | 1,89 | $3,48 \cdot 10^{-14}$ | | | | |

Anhand der Tabelle 3.3 können sämtliche hier relevanten Vergleiche mit den theoretischen Betrachtungen gezogen werden. Dazu werden die korrespondierenden Gleichungen und Graphen aus diesem und Kapitel 2.2 verwendet.

Zunächst sollte der Vergleich der experimentell ermittelten **Porendurchmesser** mit den theoretisch erwarteten durchgeführt werden. Dabei wurden für den hier vorliegenden Vergleich die Kapillarporen gewählt, da diese eine eindeutige Abhängigkeit von der

Vliesdicke zeigten. Außerdem könnten die Ergebnisse Aufschluss über die Abweichungen der experimentellen und idealen Werte in Abbildung 3.10 geben.

Zur Betrachtung der Porendurchmesser wurden Gleichung 2.2 und 2.6 für die Berechnung der Porenstruktur in frei und nicht überlappenden Faser-Vliesen verwendet. Es wurde erwartet, dass die Kapillarporen ein Verhalten zeigen, dass nicht oder nicht systematisch mit den Erwartungen der Modelle übereinstimmt. Die Gegenüberstellung der realen und idealen Porendurchmesser ist in Abbildung 3.24 zu sehen.

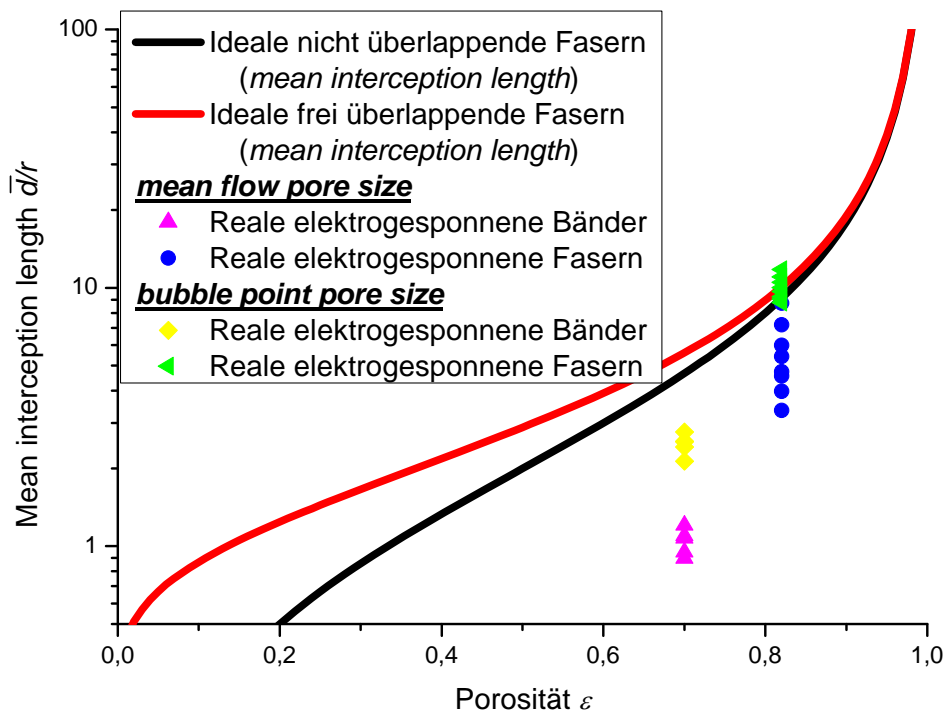


Abbildung 3.24: Vergleich der verschiedenen Kapillarporendurchmesser mit den theoretischen Erwartungen idealer Faser-Vliese in reduzierter Form. Es wurden mittlere und größte Kapillarporen (blaue und magenta bzw. grüne und gelbe Punkte) verglichen. Es wurden runde Fasern mit Bändern verglichen. Man erkennt deutlich, dass für die Bänderstrukturen die Theorie nicht greift. Die experimentell bestimmten Werte liegen weit unterhalb der idealen Kurven. Für runde Faserstrukturen ist auffällig, dass die reduzierten Porendurchmesser umso näher an der Idealkurve sind, je geringer die Vliesdicke ist. Für dünnen Vliese sind Kapillarporen erhältlich, die den Voraussagen zu *mean interception length* entsprechen. Für die Berechnung wurde die Bänderbreite als Faserdurchmesser gewählt.

Abbildung 3.24 gibt einen direkten Einblick in die Effekte, die in realen elektrogenannten Vliesen Einfluss auf die Poreneigenschaften ausüben. Man erkennt, dass die unterschiedlichen Morphologien zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Während für runde Fasern die größten Kapillarporen Werte einnehmen, die sich nahe dem Verhalten von idealen Faser-Vliesen befinden, so weichen die Eigenschaften von Bändervliesen deutlich davon ab. Deren

bubble point pores liegen eine halbe Größenordnung unter den Erwartungen für ideale Fasern. Für die experimentell bestimmten mittleren Kapillarporen erkennt man noch stärkere Abweichungen von den Vorhersagen der Theorie, vor allem für Bänderstrukturen.

Abweichungen treten allerdings auch bei den *mean flow pores* von runden Fasern auf. Für runde Fasern weichen die Werte der reduzierten *mean flow pores* in unterschiedlichem Maße von den Erwartungen der Simulationen ab. Es zeigt sich, dass die Abweichung umso größer ist, je dicker das Vlies ist. Somit kann gesagt werden, dass die Kapillarporen nur mit den Voraussagen der theoretischen Modellen zu *mean interception length* verglichen werden können, wenn die Vliesdicke ausreichend gering ist. Für zu hohe Vliesdicken gilt, dass aufgrund der Definition von Kapillarporen die Wahrscheinlichkeit eines sehr engen Bereichs (*bottle neck*) höher wird, wodurch der Porendurchmesser abnimmt. Die Vergleichbarkeit der realen Vliese mit den idealen Strukturen nimmt ab.

Nachdem nun die Effekte der Abweichungen vom idealen System anhand der Vergleiche der Porendurchmesser belegt haben, dass Vliesdicke und Fasermorphologie einen erheblichen Einfluss haben, wird im folgenden Abschnitt die Permeabilität untersucht.

Zur Betrachtung der **Permeabilitäten** der Faser-Vliese wurde das arithmetische Mittel der drei bestimmten Permeabilitäten verwendet (Tabelle 3.3). Dieses wurde in reduzierter Form verglichen mit den Vorhersagen der Simulationen aus Kapitel 2.2. Für das ideale Verhalten des Flusses orthogonal zur Faserebene eines nicht überlappenden 2-D Faser-Vlieses wurde näherungsweise die Simulation des Flusses durch ein frei überlappendes 2-D Faser-Vlies verwendet, wie es bereits in Abbildung 3.13 geschah. Die Begründung für die Verwendung dieser Simulation ist für runde Fasern analog zu der in Kapitel 3.1. Die Permeabilität orthogonal zu einem 2-D Bändervlies ist jedoch von keiner der vorgestellten Simulationen und Theorien behandelt worden. Daher sollen die Ergebnisse zu diesen Vliesen besonders beachtet werden. Es wird erwartet, dass die Permeabilitäten von der Vliesdicke abhängen. Außerdem wird vermutet, dass die runden Fasern eine Permeabilität nahe der Simulationenwerte zeigen, während Bänder deutlich davon abweichen.

In Abbildung 3.25 ist der Vergleich der Permeabilitäten von idealen simulierten Faserstrukturen und realen elektrogewebenen Vliesen dargestellt. Der Vergleich geschah unter Berücksichtigung der Abweichungen des Verhaltens elektrogewebener Faser- und Bändervliese vom idealen System.

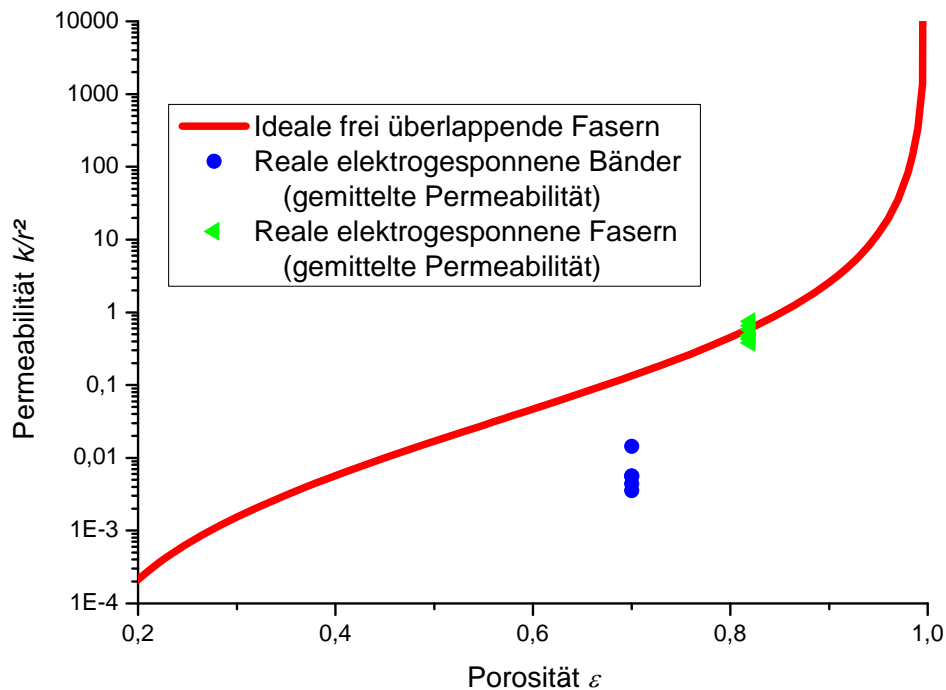


Abbildung 3.25: Vergleich der Permeabilität von elektrogenesponnenen Vliesen mit unterschiedlicher Fasermorphologie mit den theoretischen Erwartungen idealer Faser-Vliese in reduzierter Form. Die rote Kurve gibt die Permeabilität orthogonal zu idealen, frei überlappenden 2-D Faserstrukturen wieder. Dies ist unter Formulierung einiger Annahmen gerechtfertigt. Die grünen Dreiecke stellen die gemittelten Permeabilitäten orthogonal zu den realen, nicht überlappenden 2-D Faserstrukturen dar. Die blauen Punkte stellen die gemittelten Permeabilitäten orthogonal zu den realen, nicht überlappenden 2-D Bänderstrukturen dar. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Werte der runden Fasern mit der Theorie, mit einer geringen Streuung der Ergebnisse. Dabei bleibt zu beachten, dass die Werte mit zunehmender Vliesdicke ansteigen. Für Vliese mit Bändermorphologie gilt eine solche Übereinstimmung nicht. Die reduzierte Permeabilität der Bänder liegt eine Größenordnung unter den idealen Werten. Für die Berechnung der reduzierten Permeabilität wurde die Bänderbreite als Faserdurchmesser verwendet.

In Abbildung 3.25 lassen sich sehr anschaulich die Effekte der Morphologie auf die makroskopischen Eigenschaften der Faser-Vliese beobachten. Betrachtet man die reduzierte Permeabilität, so verhalten sich die elektrogenesponnenen, runden Fasern wie erwartet. Sie weichen nur geringfügig vom Verhalten idealer Vliese ab. Dies war schon in Abbildung 3.13 feststellbar. Weiterhin ist aus Abbildung 3.25 in Verbindung mit Abbildung 3.19b offensichtlich, dass mit zunehmender Vliesdicke die Werte ansteigen. Nichtsdestotrotz liegen sowohl für dicke als auch für dünne Faser-Vliese die Messergebnisse in einem Rahmen, der eine Vergleichbarkeit realer Faser-Vliese mit den theoretischen Betrachtungen von Tomadakis et al. erlaubt. Dies gilt im Gegensatz zu den Kapillarporenberechnungen unabhängig von der Vliesdicke.

Untersucht man die Permeabilitäten der Bändervliese, so ergibt sich ein anderes Bild. Die gemessenen Werte weichen deutlich vom idealen Verhalten frei überlappender 2-D

Strukturen ab. Die Werte liegen über eine Größenordnungen unterhalb der Erwartungen für runde Fasern. Diese große Abweichung lässt sich eindeutig über die Fasermorphologie begründen. Für die Berechnung der reduzierten Permeabilität wird in den Simulationen der Faserradius von ideal runden Fasern verwendet. Da eine solche Größe für Bänderstrukturen nicht existiert, wurde stattdessen die halbe Bänderbreite herangezogen. Aufgrund dieser mathematischen Vereinfachung sind die Ergebnisse am besten mit der reduzierten Permeabilität von runden Fasern mit einer Porosität von 0,7 und einem Faserdurchmesser von 1760 nm zu vergleichen. Die Simulationen geben vor, welchen Wert ein solches Vlies einnehmen sollte. Die deutliche Abweichung der Permeabilitäten von realen Bändervliesen von den Vorhersagen zu idealen Strukturen ist auf die Geometrie der Fasermorphologie zurückzuführen. Durch die plane Struktur und Ablagerung wird das Flussverhalten stark beeinträchtigt. Die Strömungsmodelle nach *Kubawara* gelten nicht mehr (Abb. 2.32). Es kann gesagt werden, dass Bändervliese deutlich geringere Permeabilitäten zeigen als Faser-Vliese mit Fasern gleicher Breite. Diese Erkenntnis kann für die Gestaltung neuer Filter und Textilien genutzt werden.

Überblick über Abweichungen vom idealen System

Die Experimente zu möglichen Abweichungen vom idealen System in diesem Kapitel haben gezeigt, dass durch das Elektrospinnen und Variationen im Herstellungsprozess große Effekte erzeugt werden können, die die makroskopischen Eigenschaften der Faser-Vliese verändern. Diese Effekte stammen vor allem von der Fasermorphologie, der Vliesdicke und der Kombination mehrerer Materialien. Vor allem der Einfluss der Vliesdicke zeigt, dass die theoretischen Modelle Grenzen aufweisen. Die Vliesdicke galt bislang als nicht ausschlaggebend für die Permeabilität. Die Widerlegung zeigt, dass in elektrogesponnenen Faser-Vliesen weitere Effekte eine Rolle spielen. Diese könnten Einstömungsverzerrungen sein, die an der Grenzfläche zum Nanofaser-Vlies auftreten, und für die korrigiert werden muss. Bei einer dickeren Schicht ist dieser Grenzflächeneffekt von immer geringerer Bedeutung für die Gesamtströmung. Dies äußert sich in einer ansteigenden Permeabilität.

Anhand der Untersuchungen der Kapillarporen wurde festgestellt, dass die Porengrößen in einem Bereich gezielt über die Vliesdicke eingestellt werden konnten. Ab einer bestimmten Vliesdicke trat jedoch eine Sättigung ein und die Porendurchmesser blieben annähernd konstant.

Dieses Verhalten konnte ebenso für Bänderstrukturen gefunden werden. Neben diesen Zusammenhängen zeigten Bänder weitere Besonderheiten. Diese äußerten sich in geringeren Porositäten, Permeabilitäten und Porendurchmessern. Durch die veränderte Fasermorphologie zeigten sich deutliche Abweichungen der experimentellen Befunde von den Vorhersagen des idealen Modells, wodurch nachgewiesen werden konnte, dass diese für stark veränderte Fasergeometrien nicht mehr gelten.

Anhand von Untersuchungen zu besponnenen Filterpapieren konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse zu reinen Vliesen weiterhin gültig waren. Es trat eine Faser- und Vliesdickenabhängigkeit von Kapillarporendurchmesser und Permeabilität auf. Es konnte gezeigt werden, dass die Beschichtungsdicke die Porengröße bis zur Sättigung deutlich reduziert. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass die Permeabilitäten sich nicht veränderten und auch keine merkliche Verschlechterung gegenüber unbehandelten Filtern aufwiesen. Dies ist ein unerwartetes Verhalten, dass den klassischen Zusammenhängen in Filtereigenschaften widerspricht.

Insgesamt konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass für elektrogesponnene Faser-Vliese die idealen Zusammenhänge nur gelten, wenn Vliesstruktur und Fasermorphologie nah an den Annahmen der Simulationen liegen. Abweichungen führen zu besonderen Effekten.

Ausgehend von diesen Ergebnissen soll im nächsten Kapitel ein weiterer Schritt weg von den idealen Modellen getan werden. Dies geschieht durch die Betrachtung von physikalisch heterogenen Nanofaser-Vliesen.

3.3 Heterogene bimodale Faser-Vliese

Bimodale Faser-Vliese stellen einen Sonderfall von heterogenen Faser-Vliesen dar, bei denen genau zwei verschiedene Faserarten erzeugt werden. Es kann zwischen physikalischer und chemischer Heterogenität unterschieden werden. Physikalisch heterogene Vliese zeigen trotz gleicher chemischer Struktur unterschiedliche Fasermorphologien und/oder Durchmesser. Chemische Heterogenität bedeutet das parallele Verspinnen verschiedener Polymere. Zu solchen heterogenen elektrogesponnenen Strukturen gibt es bislang nur eine Publikation, die sich jedoch nicht explizit mit den makroskopischen Eigenschaften beschäftigt [50]. Grund für die Untersuchung solcher Vliese ist die Möglichkeit, durch die Kombination unterschiedlich dicker Fasern zu neuartigen und nicht durch die theoretischen Modelle vorhersagbaren Transporteigenschaften zu kommen.

Vliesarchitektur der bimodalen Faser-Vliese

Die Architektur von bimodalen Vliesen ist abhängig von den verwendeten Polymeren und Konzentrationen. So zeigten Holzmeister et al. bereits, dass je nach Wahl der Parameter physikalisch oder chemisch heterogene Vliese erzeugt werden können. Beispiele für solche Strukturen sind in Abbildung 3.26 angegeben.

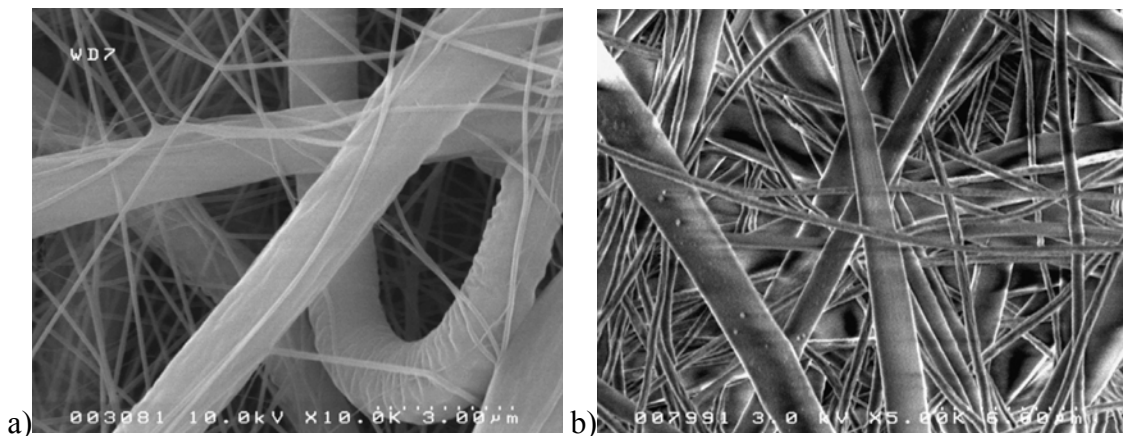


Abbildung 3.26: Verschiedene heterogene Faser-Vliese, die durch das *Multijet-Elektrospinnen* zugänglich sind [50]. Es handelt sich in beiden Fällen um bimodale Strukturen. a) Ein physikalisch heterogenes Vlies aus verschiedenen dicken PA-Fasern. b) Ein physikalisch und chemisch heterogenes Vlies aus Polylactid-Fasern und PA-Bändern.

Anhand dieser REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass es bei der entsprechenden Prozessführung (siehe Kapitel 5) zu einer guten Durchmischung der verschiedenen Fasertypen kommt. Die Fasern liegen nicht in Bündeln unterteilt vor. Es können somit

durchmischte, bimodale Vliese erhalten werden, die in einer nicht überlappenden 2-D Architektur vorliegen.

Da zu den makroskopischen Eigenschaften von bimodalen Faser-Vliesen bislang weder Theorien noch experimentelle Studien vorliegen, sollten zur Vereinfachung der Analysen Vliese mit möglichst runden Fasern betrachtet werden. Die Befunde hierzu konnten dann mit den Ergebnissen aus Theorie und Experimenten zu den in Kapitel 3.1 und 3.2 vorgestellten Faserstrukturen verglichen werden.

Auf Basis der Voruntersuchungen zu Polyamid und Polyacrylnitril erwies sich für die Erzeugung von heterogenen Strukturen PAN als das besser geeignete Polymer. Dies beruht auf den bereits ausführlich erwähnten Fasermorphologien. Es wurde angenommen, dass aus PAN bei entsprechendem Multijet-Elektrospinnprozess ein bimodales, unorientiertes Vlies erzeugt werden kann. Dieses sollte eine 2-D Architektur aufweisen und aus runden, nicht überlappenden Fasern unterschiedlicher Dicke bestehen. Die Bestätigung dieser Annahme findet sich in den Experimenten. REM-Aufnahmen solcher bimodaler Vliese sind in Abbildung 3.27 dargestellt.

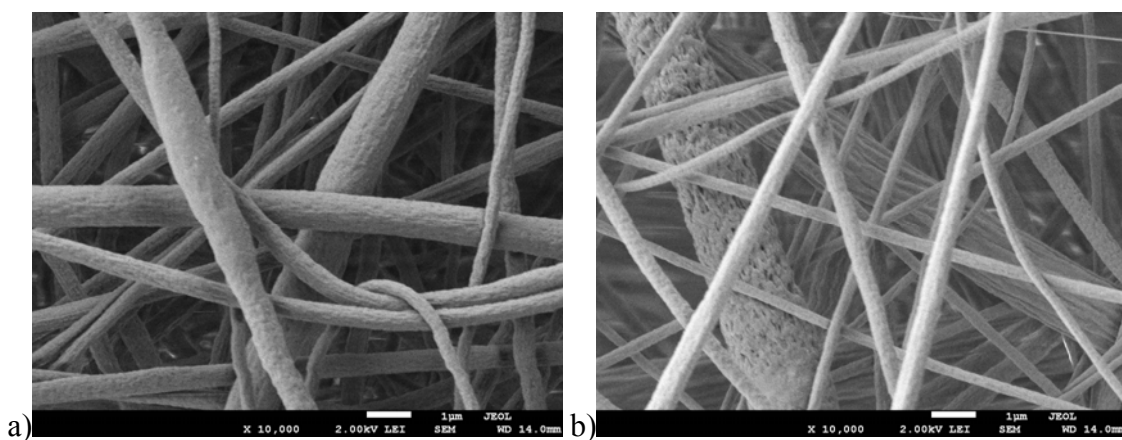


Abbildung 3.27: REM-Aufnahmen zweier bimodaler PAN-Faser-Vliese. Zur Herstellung der unterschiedlichen Faserdurchmesser wurden verschiedene Konzentrationen verwendet, 9%wt und 14%wt. a) Das Verhältnis der versponnenen Polymerlösungen beträgt 3:1 (9%wt:14%wt). b) Das Verhältnis der versponnenen Polymerlösungen beträgt 2:2 (9%wt:14%wt). Es ist eine Durchmischung der Fasern erkennbar. Die Fasern zeigen vorwiegend runde Strukturen. Die Fasern zeigen teilweise unebene Oberflächenstrukturen und liegen nicht überlappend in 2-D Architekturen vor.

Die Einflussparameter, die in Kapitel 3.1 dargestellt wurden, wurden für den Elektrospinnprozess übernommen. Es wurde stets in Anlage 1 gesponnen. Als Kollektor diente ein rotierender Drehteller. Dieser war nötig, um eine Durchmischung der verschiedenen Polymerfasern zu erreichen.

Faserdurchmesser und Durchmesserverteilung

Da in diesem Kapitel bimodale Vliese betrachtet wurden, war es nötig, die Faserdurchmesser der Vliese zu überprüfen, um Interpretationen der weiteren Ergebnisse zu gewähren. Die Faserdurchmesser sollten für die gewählten zwei Polymerkonzentrationen deutliche Unterschiede aufweisen. Im Laufe der Experimente wurden sowohl unterschiedliche Vliesdicken als auch unterschiedliche Faserkombinationen aus 9%iger und 14%iger Polymerlösung erzeugt. Die mittleren Faserdurchmesser wurden anhand von REM-Aufnahmen (siehe Abb. 3.27) für jedes Vlies bestimmt und sind in Abbildung 3.28 graphisch dargestellt.

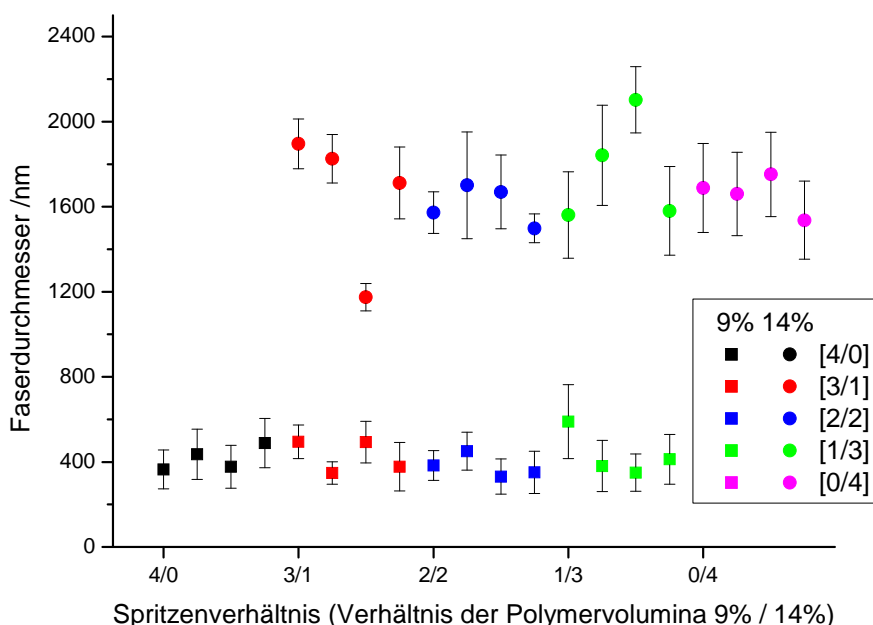


Abbildung 3.28: Graphische Darstellung der mittleren Faserdurchmesser von bimodalen PAN-Vliesen. Auf der Abszisse ist das Spritzenverhältnis aufgetragen, mit dem die Vliese gesponnen wurden. Die verschiedenen Ergebnisse pro Spritzenverhältnis stehen für verschiedene Vliesdicken. Anhand der Mittelwerte und Standardabweichungen lässt sich eindeutig erkennen, dass eine bimodale Verteilung der Faserdurchmesser vorliegt. Die verschiedenen Farben stehen für das Volumenverhältnis der versponnenen PAN Lösungen. Aus der Standardabweichung lässt sich ablesen, dass die Faserdurchmesser einer gewissen Verteilung unterliegen, wie es auch für homogene Vliese der Fall ist.

In Abbildung 3.28 ist der Zusammenhang zwischen Polymerlösung und Faserdurchmesser abgebildet. Man erkennt, dass die Durchmesser der Fasern der verschiedenen Polymerkonzentrationen nur eine geringe Schwankung aufweisen. Die Durchmesser der Fasern aus 9%wt Lösung betragen ungefähr 400 nm, während die Verwendung von 14%wt Lösung zu Faserdurchmessern von etwa 1700 nm führt. Die genauen Werte sind in Tabelle 3.4 angegeben.

Weiterhin ist offensichtlich, dass eine gewisse Verteilung der verschiedenen Faserdurchmesser vorliegt. Diese ist für dicke Fasern größer. Das Verhalten entspricht den bereits beobachteten Ergebnissen zu homogenen PAN-Vliesen.

In Abbildung 3.28 ist außerdem zu erkennen, dass die Durchmesser der Fasern weder von der erzeugten Vliesdicke abhängen, noch von dem versponnenen Volumenverhältnis aus 9%iger und 14%iger Lösung. Geringe Abweichungen lassen sich auf Messungenauigkeiten oder die Stichprobenauswahl zurückführen. Die Faserdurchmesser bleiben also für alle Vliese annähernd konstant.

Diese relativ konstanten Werte und die diskrete Durchmesser-Verteilung erlauben einen Vergleich der für die bimodalen Vliese erhaltenen Befunde mit den für unimodale Vliese erhaltenen Ergebnissen.

Herstellung der heterogenen Nanofaser-Vliese

Die oben genannten Ergebnisse basieren auf Untersuchungen zu bereits hergestellten, unimodalen und bimodalen PAN-Faser-Vliesen. Die Erzeugung solcher Vliese wurde ausschließlich in Anlage 1 durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Polymerkonzentrationen in einer Multijet-Elektrospinnapparatur versponnen, wie sie in Abbildung 2.7a schematisch dargestellt ist. Für die Herstellung der bimodalen Lösungen wurden stets vier Spritzen verwendet, die in der Vorrichtung quadratisch angeordnet wurden (Abbildung 5.1a). Alle vier Spritzen wurden mit einer konstanten Menge an Polymerlösungen befüllt. Als Kollektor diente ein rotierender Drehteller, der für die ausreichende Durchmischung der Fasern im Vlies sorgte.

Zur Herstellung und späteren Analyse der bimodalen Faser-Vliese war es wichtig, Polymerkonzentrationen zu wählen, deren resultierende Faserdurchmesser deutliche Größenunterschiede zeigten. Nach einer Überprüfung verschiedener Konzentrationen stellte sich die Kombination aus 9%wt und 14%wt als geeignet heraus. Die übrigen Spinnparameter wurden so gewählt, dass sie möglichst mit den Werten aus Kapitel 3.1 übereinstimmten. Die angelegte Spannung betrug 15 kV, der Elektrodenabstand betrug 20 cm. Die Flussrate lag zwischen 0,2 und 4 mL/h. Geringfügige Änderungen dienten lediglich einem stabilen, konstanten Spinnprozess.

Es wurden anhand der vier verwendeten Spritzen alle fünf möglichen Kombinationen der Polymerlösungen hergestellt. Diese werden im Folgenden angegeben als das Verhältnis aus versponnenem Volumen (Spritzenverhältnis) von 9%iger Lösung zu 14%iger Lösung. Somit lauten die Bezeichnungen: 4/0, 3/1, 2/2, 1/3 und 0/4. Diese Spritzenverhältnisse und die

Polymerkonzentrationen bestimmen die Massenverhältnisse der Polymeren. Somit erhält man für die fünf Kombinationsmöglichkeiten die Massenanteile MA: 0, 0,34, 0,61, 0,82 und 1. Diese Werte geben den Masseanteil der dicken Fasern, gesponnen aus 14%iger Lösung, in den bimodalen Faser-Vliesen an. Um außerdem den Einfluss der Vliesdicke zu untersuchen, wurden für jede dieser Kombinationen vier unterschiedlich dicke Vliese hergestellt (Tabelle 3.4).

Bestimmung der Vliesdicken

Die Vliesdickenbestimmung erfolgte analog zu den Methoden, die in Kapitel 3.1 für homogene Vliese Verwendung fanden. Die erhaltenen Werte für die Vliesdicken sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Bestimmung der Porositäten

Die Porositäten der einzelnen bimodalen Vliese wurden in gleicher Weise bestimmt, wie für homogene Vliese in Kapitel 3.1. Für bimodale Vliese gibt es keine theoretischen Grundlagen zur Porositätsbestimmung. Es war also fraglich, ob die Kombination von dicken und dünnen Fasern in einer 2-D Architektur die Porosität verändert (wie es bei Partikeln verschiedener Größe auftreten kann). Die ermittelten Porositäten sind zusammen mit den Faserdurchmessern und den Vliesdicken in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Aus Tabelle 3.4 kann entnommen werden, dass die Porosität der bimodalen Vliese unabhängig von der Kombination aus dünnen und dicken Fasern immer einen Wert von ca. 0,85 einnimmt. Außerdem ist die Porosität wie erwartet unabhängig von der Vliesdicke. Diese Ergebnisse sprechen für die 2-D Struktur der Vliese. Zwar bilden sich Schichten, die aus dünnen oder aus dicken Fasern bestehen, jedoch wäre die Porosität deutlich niedriger, wenn dünne Fasern sich nur in ein Gerüst aus dicken Fasern einlagern und Hohlräume der Struktur belegen würden.

Die erhaltenen Porositätswerte sind ähnlich zu den für homogene Vliese erhaltenen Werten. Dies spricht dafür, dass mit zunehmendem Anteil an dicken Fasern die Hohlräume zwischen den Fasern größer werden. Da die Proben mit einem Massenanteil an dicken Fasern von 0, bzw. 1 (Spritzenverhältnis von 4/0 und 0/4) rein homogene Faser-Vliese angeben, sind sie als Grenzwerte zu betrachten. Die bimodalen Vliese liegen innerhalb dieser Grenzen.

Dieses Ergebnis kann nicht mit den bisherigen Theorien von Tomadakis et al. interpretiert werden. Es bietet jedoch Einblicke in die Architektur und die Wechselwirkungen der Fasern

während des *Multijet-Elektrospinnens*. Es zeigt sich, dass sich die Porosität im Rahmen der Prognosen zu unimodalen elektrogesponnenen Fasern bewegt.

Tabelle 3.4: Zusammenhang zwischen Spritzenverhältnis, Massenanteil der dicken Fasern im Vlies MA, Polymerkonzentration c , Vliesdicke h , Porosität ε und Faserdurchmesser d der elektrogesponnenen bimodalen PAN-Faser-Vliese.

| Spritzenverhältnis (9%wt/14%wt) | Massenanteil MA der dicken Fasern (14%wt) | d 9%wt / nm | d 14%wt / nm | h / μm | ε |
|------------------------------------|---|------------------|-------------------|------------------------|---------------|
| 4/0 | 0 | 365±91 | - | 154 | 0,86 |
| 4/0 | 0 | 436±118 | - | 131 | 0,87 |
| 4/0 | 0 | 377±100 | - | 101 | 0,87 |
| 4/0 | 0 | 488±115 | - | 53 | 0,87 |
| 3/1 | 0,34 | 495±79 | 1896±117 | 126 | 0,85 |
| 3/1 | 0,34 | 349±53 | 1826±114 | 103 | 0,86 |
| 3/1 | 0,34 | 493±98 | 1174±65 | 77 | 0,85 |
| 3/1 | 0,34 | 377±114 | 1712±169 | 42 | 0,86 |
| 2/2 | 0,61 | 383±70 | 1572±98 | 110 | 0,86 |
| 2/2 | 0,61 | 451±90 | 1778±309 | 76 | 0,84 |
| 2/2 | 0,61 | 331±82 | 1810±378 | 55 | 0,85 |
| 2/2 | 0,61 | 350±100 | 1498±68 | 32 | 0,83 |
| 1/3 | 0,82 | 590±174 | 1561±203 | 75 | 0,86 |
| 1/3 | 0,82 | 381±121 | 1842±235 | 54 | 0,85 |
| 1/3 | 0,82 | 349±88 | 2103±155 | 55 | 0,83 |
| 1/3 | 0,82 | 412±118 | 1580±209 | 51 | 0,87 |
| 0/4 | 1 | - | 1688±209 | 92 | 0,85 |
| 0/4 | 1 | - | 1661±196 | 81 | 0,85 |
| 0/4 | 1 | - | 1752±198 | 41 | 0,85 |
| 0/4 | 1 | - | 1537±184 | 40 | 0,84 |

Bestimmung der Porendurchmesser

Zur Bestimmung der Porendurchmesser wurde vorgegangen, wie in Kapitel 5 beschrieben. Aus den Querschnitten der einzelnen bimodalen Vliese wurde die jeweilige *mean interception length* bestimmt. Zur Messung der Kapillarporen diente die Kapillarflussporometrie.

Bei der Untersuchung der Vliesquerschnitte unter dem Elektronenmikroskop war wichtig, eine Fläche zu betrachten, die die bimodale Verteilung der Vliese wiedergibt. Beispiele für solche Querschnitte sind in Abbildung 3.29 angegeben.

Anhand der Querschnitte in Abbildung 3.29 lässt sich gut die Architektur der bimodalen Vliese studieren. Die verschieden dicken Fasern zeigen keine Agglomeration. Eine Durchmischung der verschiedenen Fasern ist somit durch den Elektrospinnprozess gewährleistet.

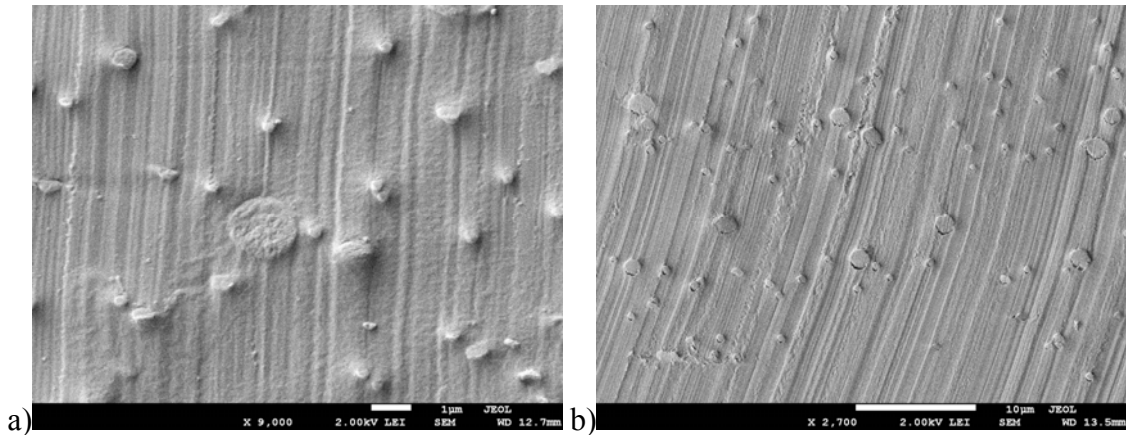
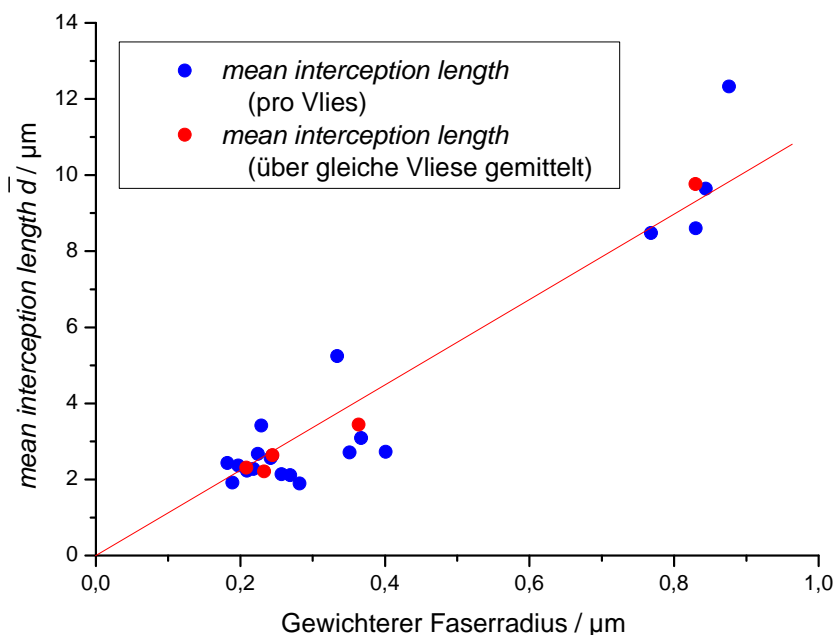


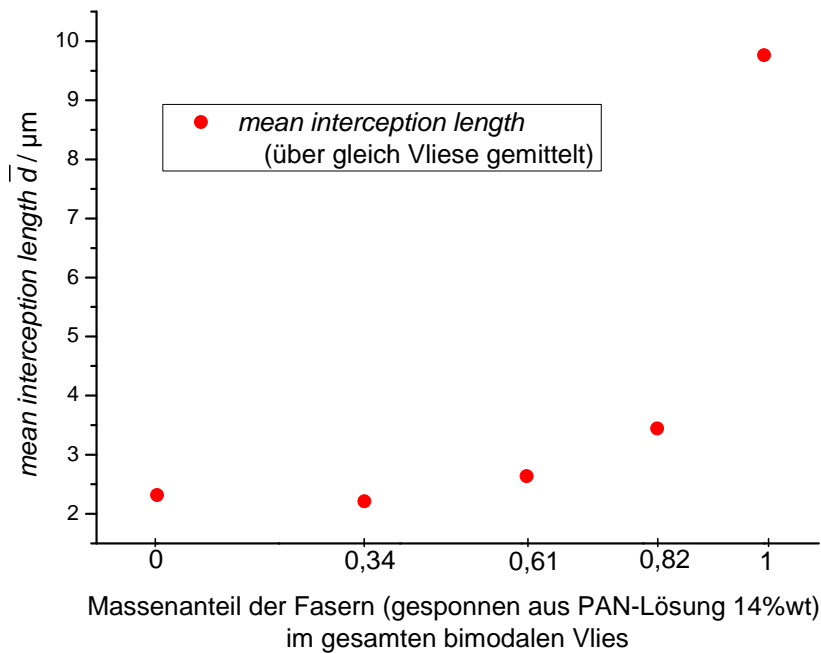
Abbildung 3.29: Querschnitte durch bimodale PAN-Faser-Vliese. Es lässt sich deutlich der runde Faserquerschnitt erkennen. Ebenso sind die verschiedenen Faserdurchmesser in beiden Fällen klar zu sehen. a) Der Massenanteil MA beträgt 0,34. b) Der Massenanteil beträgt 0,82.

Zur Bestimmung der *mean interception length* wurden für die bimodalen Faser-Vliese die Querschnitte vermessen. Dies geschah analog zu den Untersuchungen an homogenen Vliesen. Es wurden sowohl dicke als auch dünne Fasern für die Messungen betrachtet. Die Ergebnisse zur Bestimmung der *mean interception length* sind in Abbildung 3.30 graphisch dargestellt.



a)

Abbildung 3.30: a) Graphische Auftragung der *mean interception length* \bar{d} gegen den gewichteten Faserradius. Es ist eine klare Abhängigkeit des Porendurchmessers vom Faserradius festzustellen. Dieser Zusammenhang scheint annähernd linear zu sein. b) Auftragung der *mean interception length* gegen den Massenanteil MA der dicken Fasern im Vlies. Die Werte sind gemittelt. Es zeigt sich, dass die *mean interception lengths* erst ab einem größeren Anteil an dicken Fasern steil ansteigen. Dies liegt an den Faserlängen, die pro Masseneinheit Polymer entstehen. Die Länge der Faser ist proportional zur Masse des Polymers und antiproportional zum Quadrat des Durchmessers. Daher spielen die Einflüsse von dickeren Fasern erst bei einem großen Massenanteil eine Rolle für das bimodale Vlies.



b)

Abbildung 3.30 (Fortsetzung): a) Graphische Auftragung der *mean interception length* \bar{d} gegen den gewichteten Faserradius. Es ist eine klare Abhängigkeit des Porendurchmessers vom Faserradius festzustellen. Dieser Zusammenhang scheint annähernd linear zu sein. b) Auftragung der *mean interception length* gegen den Massenanteil MA der dicken Fasern im Vlies. Die Werte sind gemittelt. Es zeigt sich, dass die *mean interception length* erst ab einem größeren Anteil an dicken Fasern steil ansteigen. Dies liegt an den Faserlängen, die pro Masseneinheit Polymer entstehen. Die Länge der Faser ist proportional zur Masse des Polymers und antiproportional zum Quadrat des Durchmessers. Daher spielen die Einflüsse von dickeren Fasern erst bei einem großen Massenanteil eine Rolle für das bimodale Vlies.

Aus Abbildung 3.30 kann entnommen werden, dass auch bei bimodalen Vliesen der Faserdurchmesser direkt auf die *mean interception length* \bar{d} Einfluss nimmt. Aufgrund der zwei unterschiedlichen Faserdurchmesser musste jedoch eine Referenz herangezogen werden, die dies widerspiegeln kann. Da keine Arbeiten zu solchen Vliesen vorliegen, wurde der gewichtete Faserdurchmesser (bzw. Faserradius) eingeführt. Dieser wird aus den Massenanteilen der versponnenen Polymerkonzentrationen und den entstandenen Faserdurchmessern ermittelt. Durch Zuhilfenahme von Gleichung 3.3 und der idealen Zylindergeometrie wurde aus diesen Werten näherungsweise die Gesamtlänge der Faser(n) bestimmt (Gleichung 3.6).

$$l_{Faser} = \frac{m_{Faser}}{\rho} \cdot \frac{1}{\pi \cdot r^2} \quad 3.6$$

Berechnet man nun für beide Faserdurchmesser der bimodalen Vliese l_{Faser} , so lässt sich anhand des Verhältnisses der Gesamtlängen der gewichtete Faserdurchmesser d_{gew} der bimodalen Vliese berechnen (Gleichung 3.7). Die Prozentangaben stehen in diesem Fall für die versponnenen Polymerlösungen. r gibt den Radius der aus den unterschiedlichen Lösungen erhaltenen Fasern an.

$$d_{gew} = 2 \cdot \frac{\frac{l_{Faser}(9\%)}{l_{Faser}(14\%)} r(9\%) + r(14\%)}{\frac{l_{Faser}(9\%)}{l_{Faser}(14\%)} + 1} \quad 3.7$$

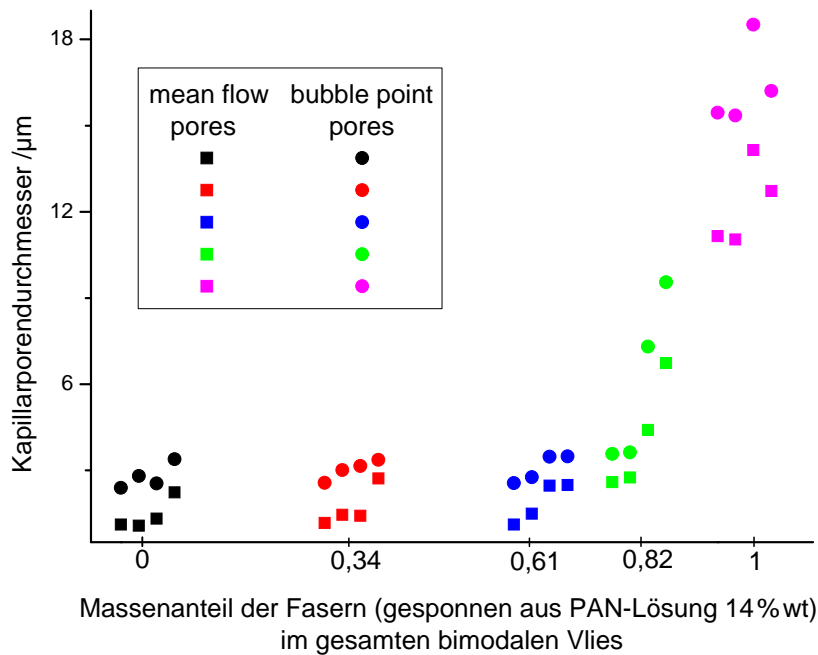
Man erhält somit aus Massenanteilen und dem Verhältnis der Faserradien den gewichteten Faserdurchmesser, der angibt, wie häufig ein dünnes Fasersegment im Vergleich zum Segment einer dicken Faser im Vliesvolumen vorkommt. Diese Häufigkeit ist durch die versponnenen Massen und die resultierenden Faserradien gegeben.

Betrachtet man Abbildung 3.30a, so ist ein linearer Zusammenhang zwischen gewichtetem Faserdurchmesser und *mean interception length* feststellbar. Die mittleren Porengrößen liegen zwischen 2 und 10 μm .

Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 3.30b wird offensichtlich, dass der Massenanteil MA der versponnenen PAN-Lösungen eine entscheidende Rolle für die Porengrößen in bimodalen Vliesen spielt. Nimmt der Anteil an dicken Fasern zu, so steigt auch der Porendurchmesser. Dieser Einfluss ist für geringe Massenanteile kaum merklich, nimmt jedoch stark zu, wenn mehr dicke Fasern im Vlies enthalten sind. Ursache hierfür ist der nichtlineare Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser und Faserlänge (Gleichung 3.6). Die *mean interception lengths* der homogenen Faser-Vliese aus 9%igen und 14%igen Lösungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.1. Diese Bestätigung ist wichtig für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu bimodalen Vliesen.

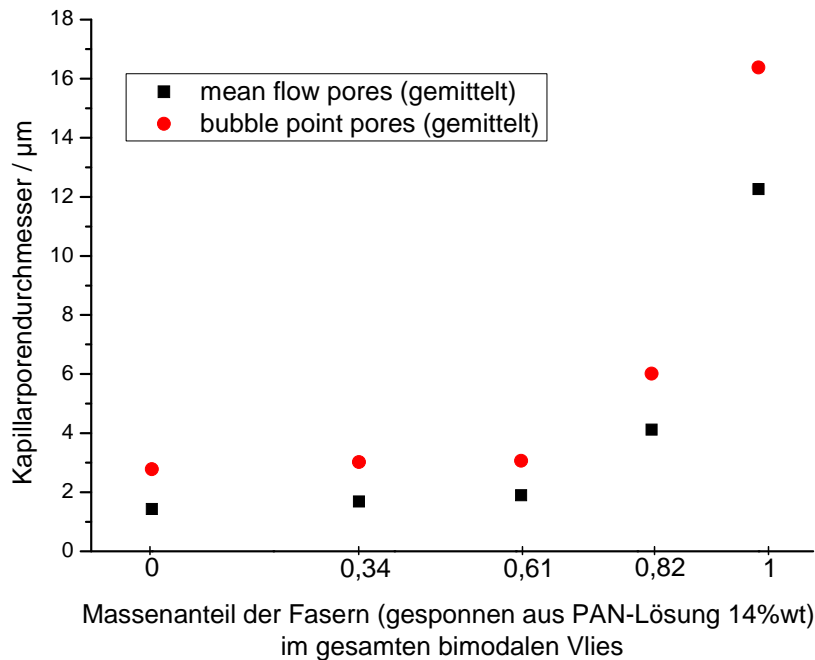
Die Experimente haben damit gezeigt, dass es auch bei bimodalen Vliesen einen Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser und *mean interception length* gibt. Außerdem ist ein entscheidender Einflussparameter der Massenanteil MA der versponnenen Polymere.

Zusätzlich zu der *mean interception length* wurden an bimodalen Vliesen auch die Kapillarporen untersucht, wie in Kapitel 5 beschrieben. Die Messungen erfolgten unter Berücksichtigung der Massenanteile MA und unter Berücksichtigung der Vliesdicken. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.31 angegeben.



a)

Abbildung 3.31: a) Graphische Auftragung der Kapillarporen. Es wurde der Übersicht halber gegen den Massenanteil MA aufgetragen. Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Kapillarporendurchmesser vom Massenanteil erkennbar. Steigt der Anteil an dicken Fasern an, so werden auch die Kapillarporen größer. Dieser Effekt ist umso stärker, je größer der Anteil an dicken Fasern wird. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Kapillarporen von der Vliesdicke abhängen. Diese sinkt in den einzelnen Faserkombinationen (Massenanteile, in Farben unterteilt) von links nach rechts ab. Somit zeigen dünnere Vliese größere Poren. b) Auftragung der gemittelten Kapillarporendurchmesser der einzelnen Faserkombinationen. Es ist der nicht lineare Anstieg der Porengröße mit zunehmendem Anteil an dicken Faser zu erkennen.



b)

Abbildung 3.31 (Fortsetzung): a) Graphische Auftragung der Kapillarporen. Es wurde der Übersicht halber gegen den Massenanteil MA aufgetragen. Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Kapillarporendurchmesser vom Massenanteil erkennbar. Steigt der Anteil an dicken Fasern an, so werden auch die Kapillarporen größer. Dieser Effekt ist umso stärker, je größer der Anteil an dicken Fasern wird. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Kapillarporen von der Vliesdicke abhängen. Diese sinkt in den einzelnen Faserkombinationen (Massenanteile, in Farben unterteilt) von links nach rechts ab. Somit zeigen dünnere Vliese größere Poren. b) Auftragung der gemittelten Kapillarporendurchmesser der einzelnen Faserkombinationen. Es ist der nicht lineare Anstieg der Porengröße mit zunehmendem Anteil an dicken Faser zu erkennen.

Aus Abbildung 3.31 lässt sich entnehmen, dass die Kapillarporen in bimodalen Faser-Vliesen sich ähnlich verhalten, wie die *mean interception length*. Dies gilt sowohl für die *mean flow pores* als auch für die *bubble point pores*. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Anteil an dickeren Fasern, die Kapillarporendurchmesser ansteigen. Dieser Anstieg ist ähnlich wie in Abbildung 3.30b nicht linear. Bei geringen Anteilen von dicken Fasern im Vlies sind die Effekte auf die Porenstruktur kaum bemerkbar. Erst wenn der Anteil sehr hoch ist, kommt es zu einem steilen Anstieg der Porengrößen. Dieser Effekt ist auf den Massenanteil und die beschriebenen nichtlinearen Zusammenhänge zwischen Faserdurchmesser und Faserlängen zurückzuführen (Gleichung 3.6).

Weiterhin kann aus der Abbildung 3.31a abgelesen werden, dass eine Reduzierung der Vliesdicke zu einer Vergrößerung der Kapillarporen führt. Die Vliesdicke nimmt für jede der einzelnen Faserkombinationen (Massenanteile, farblich unterteilt) in X-Richtung ab. Dieses Verhalten unterscheidet die Kapillarporen von der *mean interception length*. Dennoch kann festgehalten werden, dass eine solche Abhängigkeit von der Vliesdicke in Übereinstimmung

mit den Experimenten aus Kapitel 3.2 steht, in denen unter anderem homogene Vliese betrachtet wurden.

Trägt man die erhaltenen Kapillarporenwerte analog zu Abbildung 3.6 auf, so erkennt man einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser und Porenabmessung.

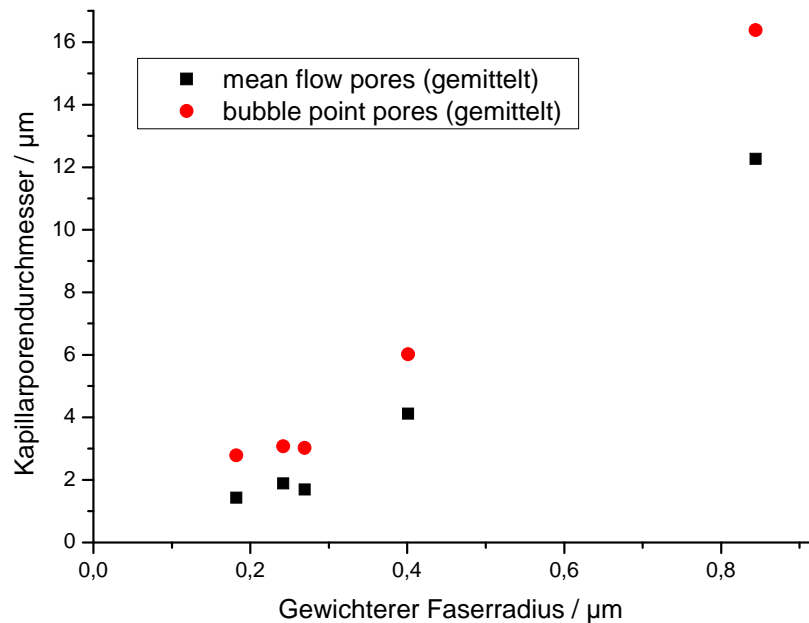


Abbildung 3.32: Graphische Auftragung der gemittelten Kapillarporen der bimodalen Vliese gegen den gewichteten Faserradius. Es ist eine deutlich Abhängigkeit der Porendurchmesser von den Faserdurchmessern festzustellen. Dies gilt sowohl für die mittleren Porendurchmesser (*mean flow pores*), als auch für die größten Poren (*bubble point pores*). Der Zusammenhang scheint annähernd linear zu sein. Abweichungen beruhen maßgeblich auf der Gewichtung der Fasern und der Mittelung der Porendurchmesser von unterschiedlich dicken Vliesen.

Abbildung 3.32 gibt einen guten Überblick über die Validität des gewichteten Faserdurchmessers. Die aufgetragenen Werte zeigen annähernd ein lineares Verhalten. Vergleicht man diesen Befund mit den Ergebnissen zu unimodalen Faser-Vliesen, so erscheint er nachvollziehbar. Die gemessenen Porendurchmesser sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Die Untersuchungen zu den Abmessungen der unterschiedlichen Typen von Poren haben gezeigt, dass für heterogene Faser-Vliese die für homogene Vliese getroffenen Aussagen nur teilweise gelten. Es sind weitere Einflussparameter zu berücksichtigen. In Abbildung 3.33 sind die Abhängigkeiten von Vliesdicke und Massenanteil MA anhand der *mean flow pores* nochmals dargestellt.

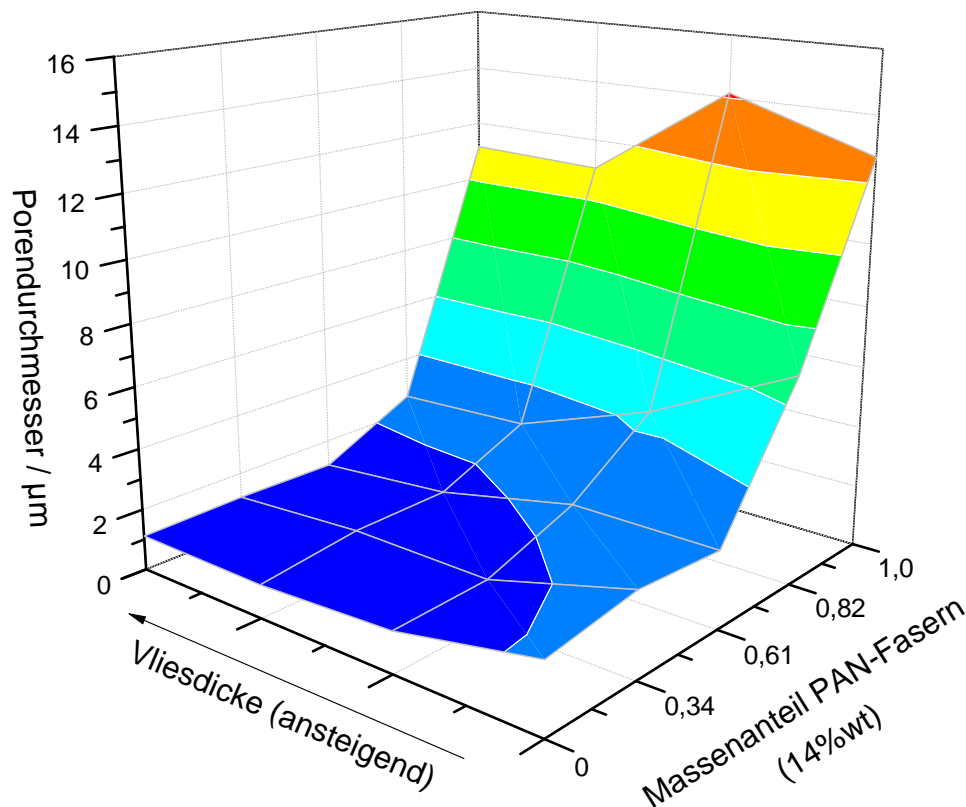


Abbildung 3.33: Auftragung der mittleren Kapillarporendurchmesser der einzelnen Faserkombinationen (Massenanteil an PAN-Fasern) in Abhängigkeit von der Vliesdicke. Es ist deutlich der nicht lineare Anstieg der Porengröße mit zunehmendem Anteil an dicken Fasern zu erkennen. Ebenso sinkt der Porendurchmesser mit steigender Vliesdicke. Die Skalierung der X- und Y-Achsen ist nicht maßstabsgetreu.

Dennoch geben die Ergebnisse die Möglichkeit, Prognosen und Tendenzen zu Porenstrukturen von bimodalen Faser-Vliesen zu formulieren. Abbildung 3.33 zeigt, wie über die Herstellung von bimodalen Vliesen ein breites Spektrum an Porenstrukturen erhalten werden kann.

Bestimmung der inneren Oberflächen

Die innere Oberfläche einer porösen Struktur ist ein wesentliches Charakteristikum für zahlreiche Anwendungen. Sie kann in verschiedenen Formen angegeben werden. Für bimodale elektrogesponnene Faser-Vliese liegen bislang keine Messungen dieser Eigenschaft vor. Angenommen werden kann, dass eine Zunahme des Anteils der dickeren Fasern zu einer Verringerung der inneren Oberfläche des Vlieses führt. Die spezifischen innere Oberflächen S_{sp} wurden über BET-Messungen ermittelt. In Abbildung 3.34 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Messungen ergaben, dass keine Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Vliesdicke auftritt. Dies ist konform mit den theoretischen Erwartungen.

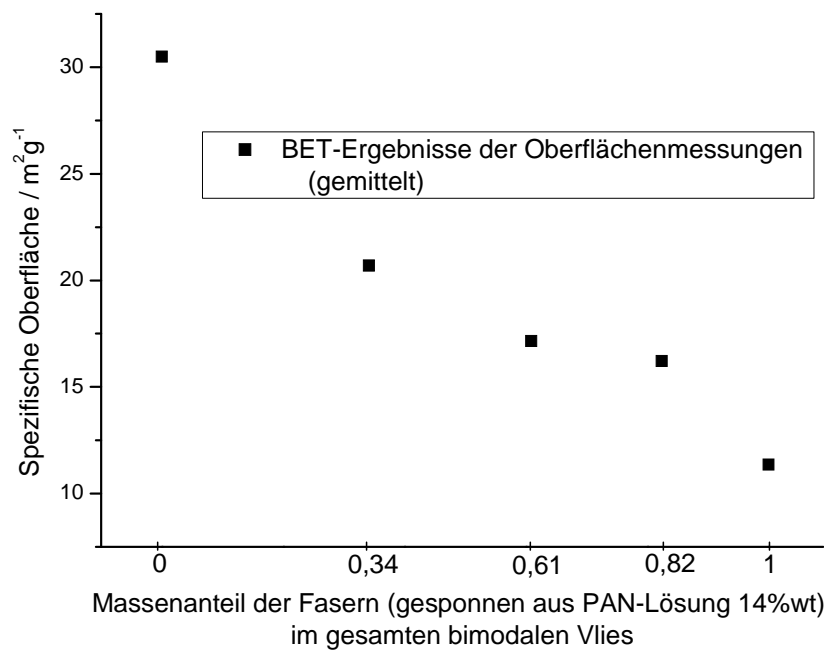


Abbildung 3.34: Spezifische Oberfläche S_{sp} der bimodalen PAN-Faser-Vliese. Es wurden für jede Faserkombination (Massenanteil) mehrere Messungen durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt. Die Werte liegen zwischen 10 und 31 m^2/g . Es ist eindeutig ein Zusammenhang zwischen Massenanteil MA und spezifischer Oberfläche feststellbar. Nimmt der Anteil an dickeren Fasern im Vlies zu, so verringert sich die spezifische Oberfläche.

Anhand der Messergebnisse lässt sich ein direkter Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche S_{sp} und Massenanteil feststellen. Der Zusammenhang kann analog zu den Untersuchungen von homogenen Faser-Vliesen erklärt werden. Für nicht überlappende Fasern verhält sich die spezifische Oberfläche antiproportional zum Faserdurchmesser. Nimmt nun mit dem Massenanteil der Anteil an Fasern mit einem sehr großen Durchmesser zu, so wird die spezifische Oberfläche reduziert. Eine Bestätigung dieser Erklärung findet sich im Vergleich von Abbildung 3.34 mit Abbildung 3.7. Der Verlauf der Kurven ist ähnlich. Der Massenanteil gibt indirekt die Faserdurchmesser an (Gleichung 3.6 und 3.7).

Trägt man die Messergebnisse aus Abb. 3.34 gegen den gewichteten Faserdurchmesser auf, so tritt aufgrund der Gewichtung eine Veränderung des Kurvenverlaufs auf (Abb. 3.35).

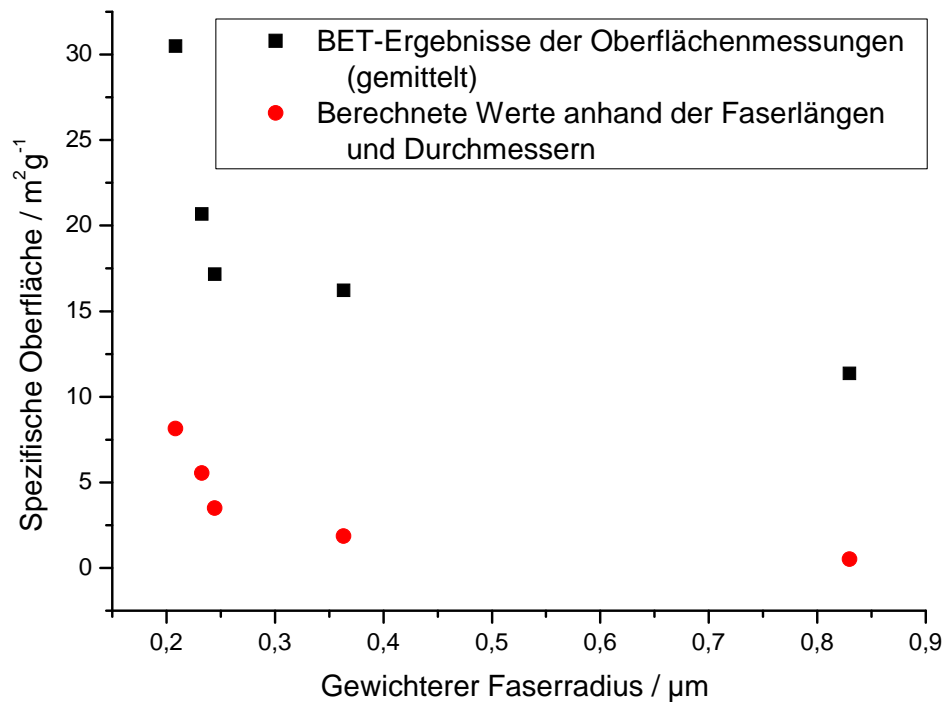


Abbildung 3.35: Spezifische Oberfläche S_{sp} der bimodalen PAN-Faser-Vliese, aufgetragen gegen den gewichteten Faserradius. Es ist eindeutig ein Zusammenhang zwischen gewichtetem Faserradius und spezifischer Oberfläche feststellbar. Zum Vergleich sind theoretische Werte angegeben, die sich aus den mittleren Faserdurchmessern und Längenverhältnissen beider Faserarten berechnet wurden.

Vergleicht man die BET-Ergebnisse aus Abbildungen 3.34 und 3.35, so erkennt man, dass die Auftragung gegen den gewichteten Faserradius zu einem Verlauf führt, der asymptotisches Verhalten zeigt (schwarze Punkte). Nimmt der Anteil an dicken Fasern nur minimal zu, so sinkt die spezifische Oberfläche stark ab. Diese Tendenz verliert an Bedeutung, wenn der Anteil der dicken Fasern weiter zunimmt. Für Vliese, die überwiegend aus dicken Fasern bestehen, zeigt sich nur noch eine minimale Veränderung der spezifischen Oberfläche. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Gewichtung der Fasern. Schon eine geringe Menge an Fasern mit großen Durchmessern nimmt einen großen Einfluss auf die spezifische Oberfläche. Vergleicht man nun die Resultate mit den theoretisch vorhergesagten Werten für die spezifischen Oberflächen auf Basis des mittleren Faserdurchmessers (rote Punkte), so sind größere Abweichungen feststellbar. Die Unterschiede lassen sich vermutlich teilweise auf *beads* und Undulationen in der Durchmesser- und Längenverteilung zurückführen. Allerdings können diese die große Differenz nicht alleine erklären. Vielmehr scheint die Oberflächenstruktur eine Rolle zu spielen. In Abbildung 3.27 wurde gezeigt, dass in den elektrogesponnenen, bimodalen Vliesen die Fasern eine raue Oberflächenstruktur zeigten. Vermutlich ist dies der

Hauptgrund für die große Abweichung zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Oberflächenwerten.

Vergleicht man jedoch Abbildung 3.35 mit Abbildung 3.7, so lässt sich neben einer ähnlichen Abhängigkeit vom Faserdurchmesser auch erkennen, dass für homogene und heterogene Vliese die experimentell ermittelten Oberflächen deutlich über den theoretischen Werten liegen. Dies spricht für eine Abweichung der Fasermorphologien von den Restriktionen des idealen Systems. Die Abweichungen scheinen für heterogene, bimodale Vliese deutlich höher zu sein. Die Messergebnisse der Oberflächenbestimmung sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

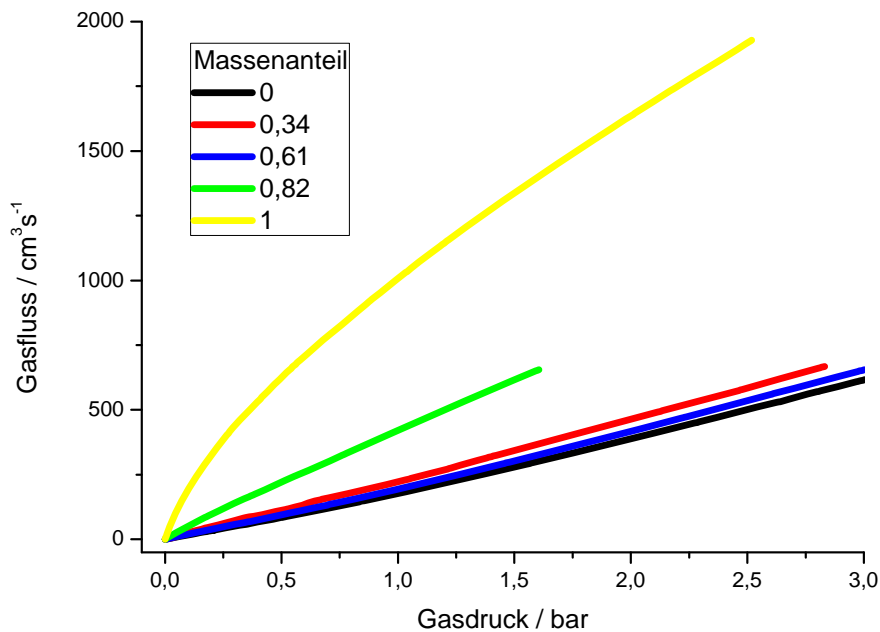
Zur Vervollständigung der Untersuchungen zu makroskopischen Eigenschaften von heterogenen Faserstrukturen, sollten im nächsten Abschnitt Permeationseigenschaften der unterschiedlichen bimodalen Faser-Vliese analysiert werden.

Bestimmung der Permeabilitäten

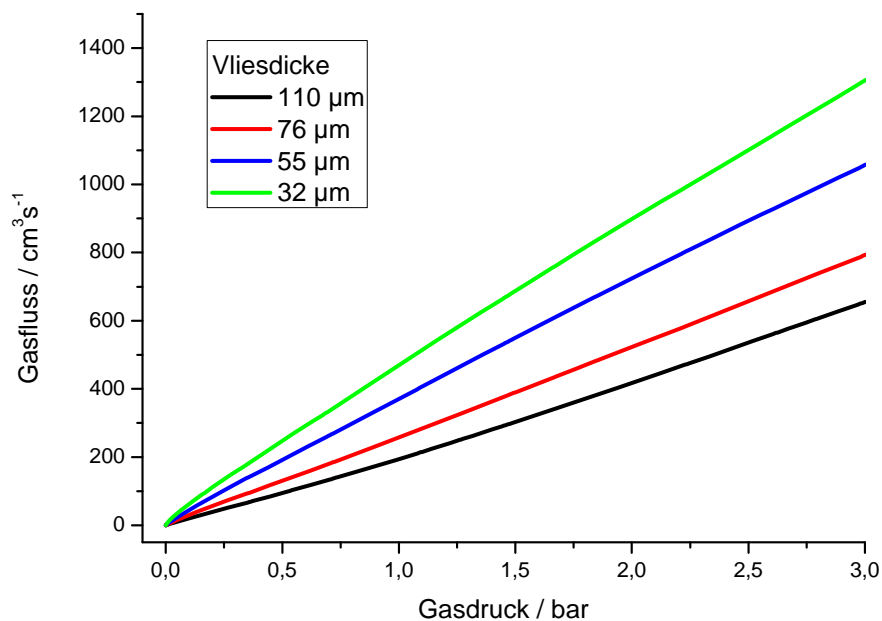
Die Permeabilität von heterogenen Faser-Vliesen stellt eine wesentliche Eigenschaft für eine Vielzahl von Anwendungen dar. Es wird erwartet, dass sie je nach Kombination der verschiedenen Faseranteile unterschiedliche Werte annimmt. Somit wird angenommen, die Permeabilität, ähnlich wie die Porendurchmesser, gezielt einstellen zu können.

Zur Untersuchung der Permeabilität von bimodalen elektrogesponnenen Faser-Vliesen gibt es bislang keine wissenschaftlichen Arbeiten. Daher muss zur Interpretation auf die in dieser Arbeit erlangten Ergebnisse zu homogenen Faser-Vliesen zurückgegriffen werden. Die Permeabilitäten der bimodalen Vliese wurden daher analog zu Kapitel 3.1 orthogonal zur Faserebene bestimmt.

Um die Permeabilität der Vliese zu erhalten, musste der Zusammenhang zwischen Gasfluss durch die Vliese und angelegtem Differenzdruck bestimmt werden. Nach Tomadakis et al. steigt die Permeabilität eines homogenen Faser-Vlieses mit dem Quadrat des Faserdurchmessers an. Vliese mit einem höheren Anteil an dicken Fasern sollten somit ebenso zu einer höheren Permeabilität führen. Gleichzeitig sollte auf Basis der in Kapitel 3.2 dargestellten Ergebnisse die Permeabilität mit zunehmender Vliesdicke ansteigen. Für den Gasfluss sollte dies ebenfalls ein Anstieg mit zunehmendem Anteil an dicken Fasern bedeuten. In Abbildung 3.36 ist das Verhalten des Gasflusses angegeben.



a)



b)

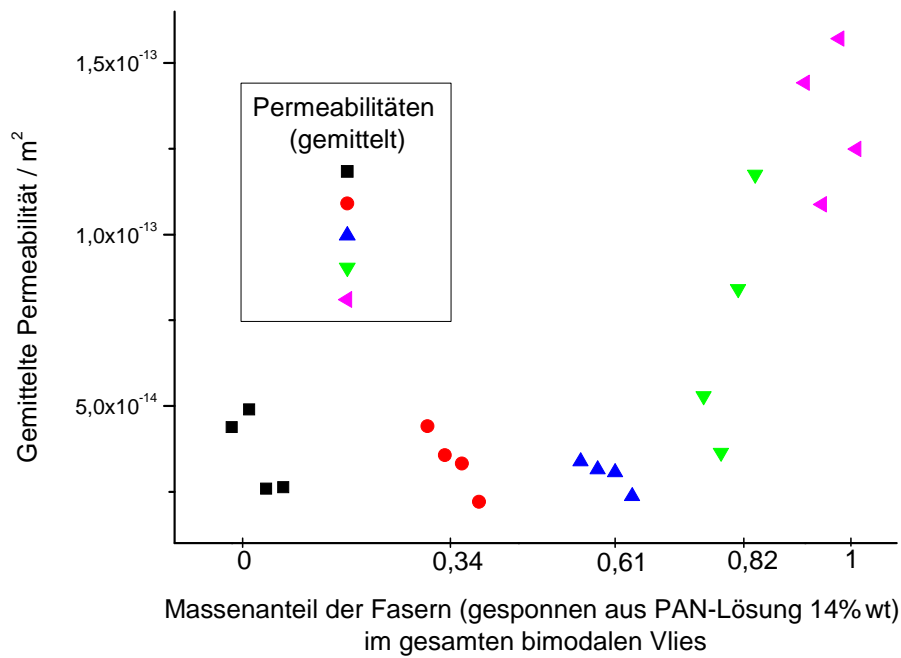
Abbildung 3.36: a) Fluss-Druck-Kurve der bimodalen PAN-Faser-Vliese für ähnliche Vliesdicken und unterschiedliche Massenanteile als Maß für die gewichteten Faserdurchmesser. Man erkennt eine Zunahme des Flusses mit steigendem Druck und steigendem Anteil an dicken Fasern. Weiterhin nehmen die Kurven eine konkave Form an, wenn der Anteil an dicken Fasern steigt. Die Flussgeschwindigkeiten lassen für Gasmoleküle den Diffusionsbereich nach Abbildung 2.29 vermuten. b) Fluss-Druck-Kurve eines der bimodalen PAN-Faser-Vliese für unterschiedliche Vliesdicken. Der Massenanteil MA beträgt 0,61. Es ist der erwartete Zusammenhang zwischen Vliesdicke und Gasfluss erkennbar. Der Gasfluss nimmt ab, wenn die Vliesdicke steigt.

Anhand von Abbildung 3.36 lässt sich der erwartete Zusammenhang zwischen Gasfluss, Massenanteil (Abb. 3.36a) und Vliesdicke (Abb. 3.36b) bestätigen. Es zeigt sich, dass der Gasfluss mit zunehmendem Anteil an dicken Fasern deutlich zunimmt. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen zu homogenen, unimodalen Faser-Vliesen aus Kapitel 3.1. Es ist zu erkennen, dass die Zunahme des Gasflusses bei einem geringen Anteil an dicken Fasern zunächst schwach ist. Steigt der Anteil der dicken Fasern im Vlies weiter an, so nimmt der Effekt auf den Gasfluss stark zu. Dieser Zusammenhang ist vergleichbar mit den Ergebnissen zu Kapillarporendurchmessern und Oberflächen von bimodalen Vliesen. Die auftretenden Abweichungen von dieser Tendenz sind auf Unterschiede in den Vliesdicken zurückzuführen.

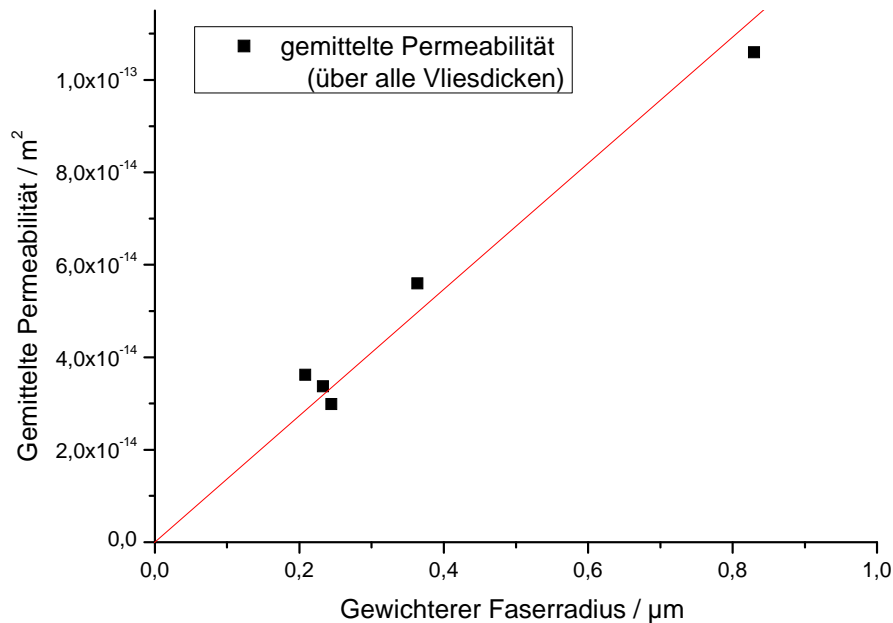
In Abbildung 3.36a ist außerdem zu erkennen, dass die bereits in Abb. 3.8 beschriebene Konkavität der Fluss-Druck-Kurven auch bei bimodalen Faserstrukturen auftritt. Ist der Anteil der dicken Fasern gering, so äußert sich dies in einer linear verlaufenden bzw. in einer leicht konvexen Kurve.

Der Einfluss der Vliesdicke ist in Abbildung 3.36b an Vliesen mit dem Massenanteil MA von 0,61 dargestellt. Es ist offensichtlich, dass der Gasfluss mit der Vliesdicke abnimmt. Dieses Verhalten wurde für alle untersuchten bimodalen Vliese festgestellt und ist konform mit den Ergebnissen aus Abbildung 3.19. Es zeigte sich ebenfalls, dass eine größere Vliesdicke zu einer Reduzierung der Konkavität der Kurven führte (nicht abgebildet). Dies steht im Einklang mit den bisherigen Resultaten zu homogen Faser-Vliesen.

Aus den Gasflüssen wurden die Permeabilitäten der bimodalen Vliese berechnet. Dies wurden für drei verschiedene Druckbereiche durchgeführt, entsprechend der Permeabilitätsbestimmungen der vorangegangenen Kapitel. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Permeabilitäten gemittelt und in Abbildung 3.37 gegen den Massenanteil MA aufgetragen. Die Vliesdicke sinkt für jede der einzelnen Faserkombinationen (Massenanteil, farblich unterteilt) in positiver X-Richtung.



a)



b)

Abbildung 3.37: a) Gemittelte Permeabilitäten der unterschiedlichen bimodalen PAN-Faser-Vliese. Es ist ein deutlicher Anstieg der Permeabilitäten mit zunehmendem Anteil an dicken Fasern zu erkennen. Dieser Anstieg ist zunächst gering, nimmt aber mit wachsendem Massenanteil der dicken Fasern stark zu. Weiterhin gilt für die unterschiedlichen Faserkombinationen (Massenanteil, farblich getrennt) eine Abhängigkeit der Permeabilität von der Vliesdicke. Die Vliesdicke nimmt für die verschiedenen Vliese in positiver X-Richtung ab. Für dünne Fasern sinkt in diesem Zusammenhang die Permeabilität. Steigt der Anteil an dicken Fasern, so verschwindet dieser Zusammenhang. b) Über die Vliesdicken gemittelten Permeabilitäten. Zum Vergleich mit Abb. 3.9 wurden sie gegen den gewichteten Faserradius aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang.

Betrachtet man die gemittelten Permeabilitäten (Abbildung 3.37a), so fällt auf, dass sie für den Massenanteil MA von Fasern, gesponnen aus 14%iger PAN-Lösung, einen ähnlichen Kurvenverlauf aufweisen, wie er bei den Kapillarporen und der Oberfläche (aufgrund der physikalischen Zusammenhänge in inverser Form) festgestellt wurde. Die Permeabilität steigt mit zunehmendem Anteil an dicken Fasern an. Dieser Anstieg ist bei geringen Massenanteilen zunächst kaum merklich, nimmt jedoch stark zu, sobald viele dicke Fasern im Vlies vorhanden sind. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Erkenntnissen zu unimodalen Faser-Vliesen in Abbildung 3.9, so erkennt man die tendenzielle Ähnlichkeit. Für die Darstellung in Abbildung 3.37a ist allerdings kein linearer Zusammenhang erkennbar. Trägt man jedoch die Permeabilitäten gegen den gewichteten Faserradius auf, so ist ein solches Verhalten offensichtlich. In Abbildung 3.37b ist dies anhand der über die Vliesdicken gemittelten Permeabilitäten dargestellt. Ein solcher Zusammenhang wurde bislang weder theoretisch noch experimentell untersucht. Es zeigt sich, dass sich die bimodalen Vliese bei einer derartigen Auftragung in guter Übereinstimmung mit unimodalen Vliesen verhalten (siehe Abb. 3.9). Weiterhin lässt sich anhand der genauen Werte, die in Tabelle 3.5 angegeben sind, sagen, dass die Permeabilitäten der bimodalen Vliese nur eine geringe Abweichung zu den Permeabilitäten von unimodalen Faserstrukturen zeigen. Dies gilt, wenn der gewichtete Faserdurchmesser als Referenz genutzt wird.

In Abbildung 3.38 sind die Ergebnisse zu den gemittelten Permeabilitäten der bimodalen Faser-Vliese nochmals dargestellt. Dabei ist die Permeabilität in Abhängigkeit von der Vliesdicke und des Massenanteils MA aufgetragen. Es lässt sich eindeutig erkennen, dass die Permeabilität mit steigender Vliesdicke zunimmt. Einen stärkeren Einfluss auf die Permeabilität nimmt der Massenanteil an dicken Fasern im Vlies. Steigt dieser Anteil, nimmt die Permeabilität deutlich zu. Die genauen Messwerte der Permeabilitäten sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

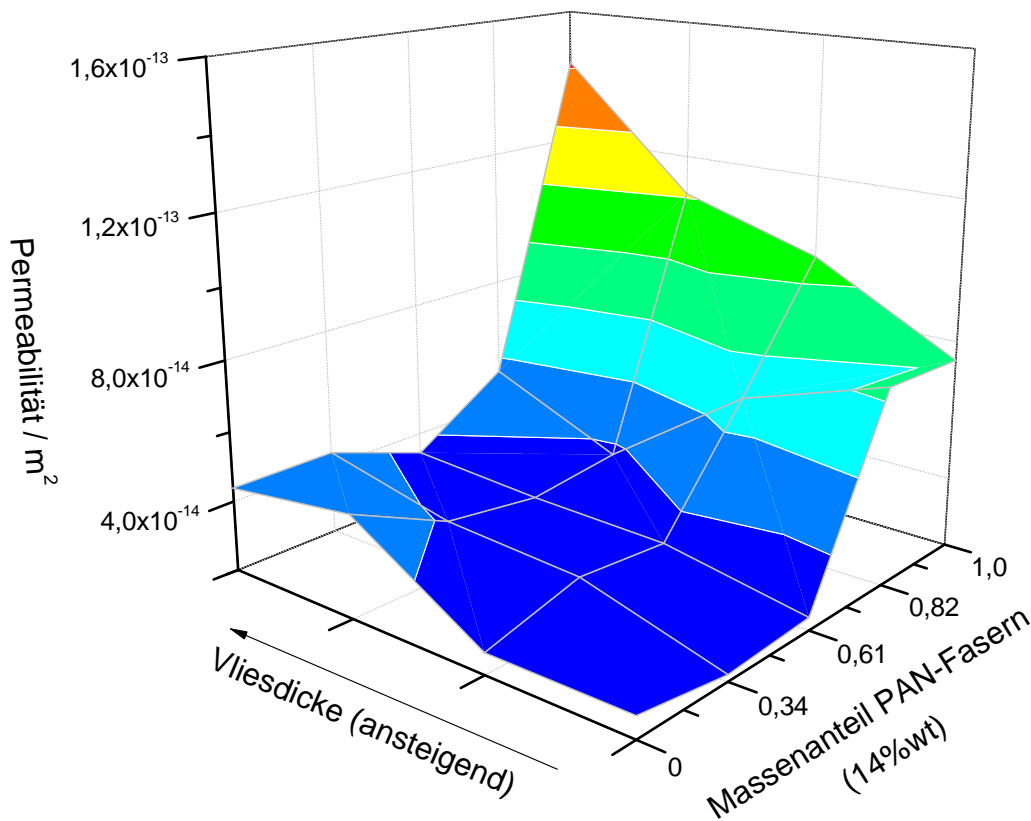


Abbildung 3.38: Auftragung der gemittelten Permeabilitäten der einzelnen Faserkombinationen in Abhängigkeit von der Vliesdicke. Es ist deutlich der nicht lineare Anstieg der Permeabilität mit zunehmendem Anteil an dicken Faser zu erkennen. Ebenso steigt die Permeabilität zunehmender Vliesdicke. Die Skalierung der X- und Y-Achsen ist nicht maßstabsgetreu.

Vergleich von realen Experimenten und Theorie (Monte Carlo Simulationen)

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Transporteigenschaften in elektrogenesponnenen heterogenen, bimodalen Faser-Vliesen betrachtet. Solche Untersuchungen sind in der Literatur bislang nicht bekannt. Das liegt unter anderem an der Tatsache, dass in bimodalen Faser-Vliesen zwei unterschiedliche Faserdurchmesserverteilungen vorliegen. Um die Befunde der Experimente an realen elektrogenesponnenen Faser-Vliesen mit den Vorhersagen der Simulationen von Tomadakis et al. zu vergleichen, müssen die makroskopischen Eigenschaften in eine reduzierte Form gebracht werden. Dies geschieht üblicherweise über die Einbeziehung des Faserradius. Um dies für bimodale Vliese durchführen zu können, wurde in der hier vorgestellten Arbeit der gewichtete Faserdurchmesser (bzw. Faserradius) verwendet. Im Folgenden werden für die Vergleiche die Simulationen zu nicht überlappenden unimodalen Faser-Vliesen verwendet. Doch zunächst sollen die weiter oben beschriebenen Eigenschaften nochmals tabellarisch aufgeführt werden.

Tabelle 3.5: Zusammenhang zwischen Spritzenverhältnis, Massenanteil MA, gewichtetem Faserdurchmesser d_{gew} , Porosität ε , mean interception length \bar{d} , Kapillarporen, spezifischer Oberfläche S_{Sp} und gemittelter Permeabilität k der elektrogesponnenen bimodalen PAN-Faser-Vliese.

| Spritzen- verhältnis | Massen- anteil MA (14%wt) | d_{gew} / nm | ε | \bar{d} / μm | Mean flow pore / μm | Bubble point pore / μm | S_{Sp} / m^2g^{-1} | k (gemittelt) / m^2 |
|-------------------------|------------------------------------|-------------------|---------------|------------------------------|---|---|---|--------------------------------------|
| 4/0 | 0 | 417 | 0,86 | 2,43 | 1,11 | 2,39 | 27,62 | $4,39 \cdot 10^{-14}$ |
| 4/0 | 0 | 417 | 0,87 | 2,28 | 1,08 | 2,80 | 30,13 | $4,90 \cdot 10^{-14}$ |
| 4/0 | 0 | 417 | 0,87 | 1,92 | 1,32 | 2,55 | 33,76 | $2,59 \cdot 10^{-14}$ |
| 4/0 | 0 | 417 | 0,87 | 2,62 | 2,23 | 3,39 | n/a | $2,60 \cdot 10^{-14}$ |
| 3/1 | 0,34 | 466 | 0,85 | 2,12 | 1,17 | 2,57 | 13,74 | $4,41 \cdot 10^{-14}$ |
| 3/1 | 0,34 | 466 | 0,86 | 2,37 | 1,46 | 3,01 | 25,97 | $3,56 \cdot 10^{-14}$ |
| 3/1 | 0,34 | 466 | 0,85 | 2,14 | 1,42 | 3,15 | 17,10 | $3,32 \cdot 10^{-14}$ |
| 3/1 | 0,34 | 466 | 0,86 | 2,23 | 2,72 | 3,37 | 25,97 | $2,18 \cdot 10^{-14}$ |
| 2/2 | 0,61 | 489 | 0,86 | 2,57 | 1,12 | 2,56 | 18,66 | $3,39 \cdot 10^{-14}$ |
| 2/2 | 0,61 | 489 | 0,84 | 1,89 | 1,49 | 2,76 | 11,06 | $3,15 \cdot 10^{-14}$ |
| 2/2 | 0,61 | 489 | 0,85 | 3,41 | 2,47 | 3,48 | 22,72 | $3,07 \cdot 10^{-14}$ |
| 2/2 | 0,61 | 489 | 0,83 | 2,67 | 2,49 | 3,48 | 16,16 | $2,37 \cdot 10^{-14}$ |
| 1/3 | 0,82 | 727 | 0,86 | 2,73 | 2,59 | 3,57 | 18,34 | $5,10 \cdot 10^{-14}$ |
| 1/3 | 0,82 | 727 | 0,85 | 2,72 | 2,76 | 3,63 | 16,64 | $3,45 \cdot 10^{-14}$ |
| 1/3 | 0,82 | 727 | 0,83 | 3,09 | 4,40 | 7,31 | 13,70 | $6,26 \cdot 10^{-14}$ |
| 1/3 | 0,82 | 727 | 0,87 | 5,24 | 6,73 | 9,55 | n/a | $7,58 \cdot 10^{-14}$ |
| 0/4 | 1 | 1660 | 0,85 | 9,64 | 11,15 | 15,45 | 9,52 | $1,44 \cdot 10^{-13}$ |
| 0/4 | 1 | 1660 | 0,85 | 8,60 | 11,03 | 15,35 | 7,71 | $1,09 \cdot 10^{-13}$ |
| 0/4 | 1 | 1660 | 0,85 | 12,33 | 14,15 | 18,52 | 14,47 | $9,65 \cdot 10^{-14}$ |
| 0/4 | 1 | 1660 | 0,84 | 8,48 | 12,73 | 16,21 | 13,73 | $7,47 \cdot 10^{-14}$ |

Zunächst sollte der Vergleich der experimentellen Ergebnisse zu **Porendurchmessern** mit den theoretischen Voraussagen durchgeführt werden. Dies war von großer Bedeutung, da unterschiedliche Porendefinitionen vorlagen und betrachtet wurden. Für den Vergleich wurden die Vorhersagen der Simulationen zu nicht überlappenden unimodalen Faser-Vliesen genutzt. Diese gelten jedoch strikt nur für unimodale Faserstrukturen. Für bimodale Faser-Vliese sind keine Vergleiche bekannt. Unter Verwendung der gewichteten Faserdurchmesser wurde jedoch versucht, interpretierbare Resultate zu erhalten. Zunächst wurden die Befunde zu Kapillarporen mit den theoretischen Erwartungen verglichen. Die Gegenüberstellung der realen und idealen Porendurchmesser ist in Abbildung 3.39 angegeben.

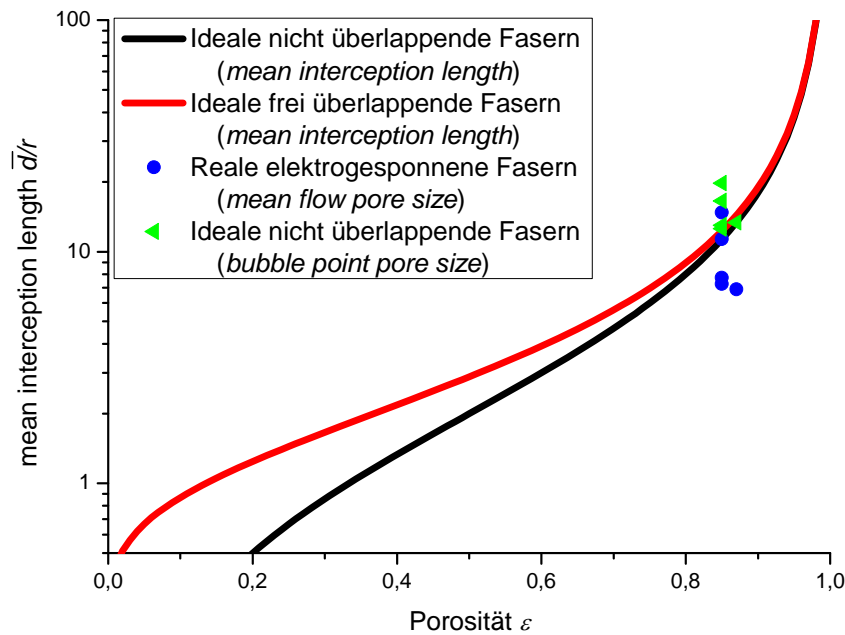


Abbildung 3.39: Vergleich der verschiedenen gemittelten Kapillarporendurchmesser in bimodalen Vliesen mit den theoretischen Erwartungen idealer unimodaler Faser-Vliese in reduzierter Form. Es wurden mittlere und größte Kapillarporen (blaue. bzw. grüne Punkte) verglichen. Man erkennt eine größere Streuung der Werte um den idealen Bereich. Die Abweichung ist innerhalb einer Größenordnung.

Der in Abbildung 3.39 dargestellte Vergleich der Prognosen der idealen Modelle mit den Ergebnissen zu realen Faserstrukturen zeigt, dass die erhaltenen Kapillarporen in bimodalen Vliesen ähnliche Werte aufweisen, wie für die *mean interception lengths* in unimodalen Vliesen erwartet wird. Es liegt jedoch eine gewisse Streuung der erhaltenen Werte der Kapillarporen um den Idealwert vor. Diese Abweichung ist, wie erwartet, nicht systematisch begründbar und liegt deutlich innerhalb einer Größenordnung.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Experimenten zu unimodalen elektrogesponnenen Vliesen (Abb. 3.10), so fällt auf, dass die Ergebnisse sich ähnlich verhalten. Es zeigt sich, dass die *bubble point pores* sich meist oberhalb der idealen Werte aufhalten, während die *mean flow pores* darunter liegen. Eine mögliche Begründung wurde bereits in Kapitel 3.1 genannt. Unerwartet ist die Tatsache, dass bimodale Vliese in Bezug auf die Kapillarporen eine deutliche Ähnlichkeit zu unimodalen Vliesen zeigen. Ein solches Verhalten wurde bislang in wissenschaftlichen Arbeiten nicht betrachtet. Die Ursache könnte in der Gewichtung der Faserdurchmesser liegen. Dieses Resultat lässt den Schluss zu, dass die Gewichtung der Faserdurchmesser gerechtfertigt ist. Gleichzeitig scheinen die Erwartungen der Simulationen zu Porendurchmessern nach Tomadakis et al. in erster Näherung auf bimodale Vliese übertragbar zu sein.

Um dies zu überprüfen, wurden die ermittelten *mean interception lengths* der realen bimodalen Vliese mit den Vorhersagen der Theorien verglichen. Da diese unabhängig von der Vliesdicke sind, gilt dieser Vergleich universell und zeigt, inwiefern die Modellvoraussagen der Theorien auf Befunde der bimodale Strukturen übertragbar sind.

Die *mean interception lengths* wurden anhand der Vliesquerschnitte ermittelt, wie in Kapitel 5 beschrieben. Die erhaltenen Werte für die Porendurchmesser \bar{d} sind in Abbildung 3.40 graphisch dargestellt.

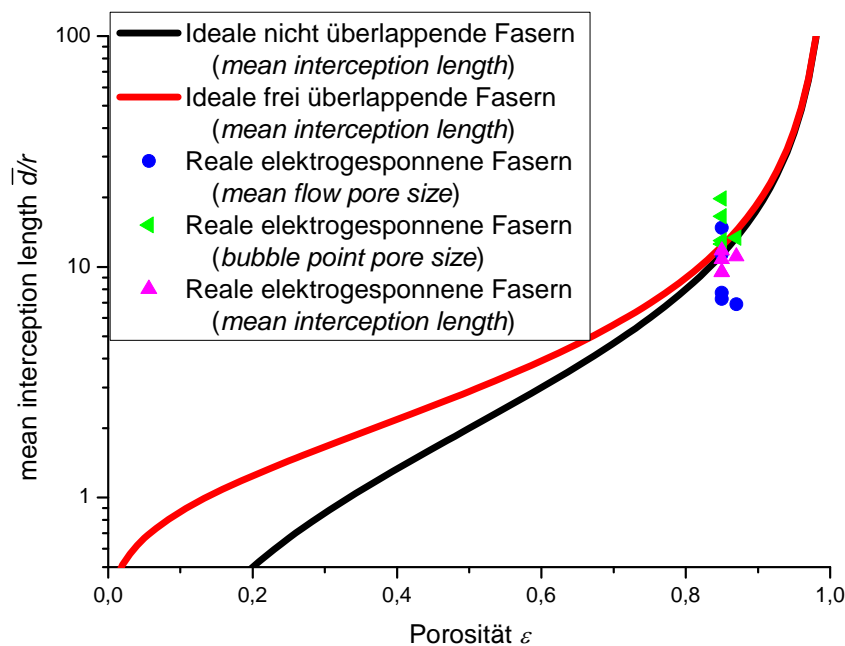


Abbildung 3.40: Vergleich der verschiedenen Porendurchmesser in bimodalen Vliesen mit den theoretischen Erwartungen idealer unimodaler Faser-Vliese in reduzierter Form. Es wurde die experimentell bestimmte *mean interception length* \bar{d} (magenta Punkte) mit den Simulationen verglichen. Zum weiteren Vergleich wurden mittlere und größte Kapillarporen (blaue. bzw. grüne Punkte) dargestellt. Die Werte für die *mean interception length* liegen in guter Näherung im Bereich der idealen Modelle. Die Streuung der gemessenen Werte für \bar{d} ist geringer als die Streuung der anderen Porendurchmesser.

Abbildung 3.40 zeigt, dass die Befunde zu den *mean interception lengths* der bimodalen Vliese eine sehr gute Übereinstimmung mit den Erwartungen der bekannten Theorien zu unimodalen Vliesen zeigen. Ebenso wie im Fall der unimodalen Faser-Vliese (Abbildung 3.11) weist hier die *mean interception length* eine geringere Streuung der Werte auf. Außerdem liegen sie näher an den simulierten Idealwerten. Unter Berücksichtigung der geringen Anzahl der Stichproben der Messungen und der Gewichtung der Faserdurchmesser kann gesagt werden, dass die Methode zur Ermittlung der reduzierten Porendurchmesser für

einen Vergleich zwischen theoretischen Vorhersagen zu unimodalen und experimentellen Befunden zu bimodalen Faser-Vliesen geeignet ist. Dadurch können repräsentative Daten erhalten werden. Es kann aufgrund der Ergebnisse in Abbildung 3.40 gesagt werden, dass die theoretischen Betrachtungen nach Tomadakis et al. sowohl für unimodale als auch bimodale Faser-Vliese zu verwendbaren Aussagen bezüglich der Porendurchmesser führen.

Nachdem die verschiedenen Porendurchmesser mit den Vorhersagen der theoretischen Modelle verglichen wurden, soll nun die **innere Oberfläche** der Faser-Vliese untersucht werden. Dazu wird die spezifische Oberfläche über Gleichung 3.4 umgerechnet und anschließend in die reduzierte Form gebracht. Die Werte werden mit dem Verhalten idealer unimodaler Faser-Vliese in Abbildung 3.41 verglichen.

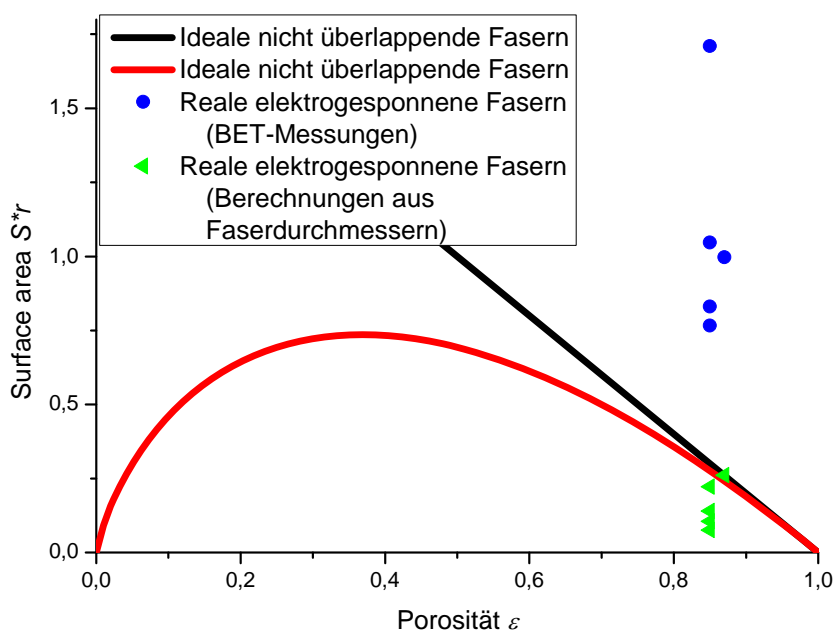


Abbildung 3.41: Vergleich der inneren Oberfläche von bimodalen Vliesen mit den theoretischen Erwartungen idealer unimodaler Faser-Vliese in reduzierter Form. Die gemessenen Werte zeigen sehr hohe Abweichungen. Die Abweichungen sind vermutlich auf Uneinheitlichkeiten in der Fasermorphologie zurückzuführen. Nutzt man die berechnete Oberfläche, die sich anteilig aus beiden Faserdurchmessern ergibt, so erkennt man eine vergleichsweise gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Im Gegensatz zu den Porendurchmessern zeigt die innere Oberfläche der bimodalen Vliese eine deutliche Abweichung von den erwarteten Werten der idealen unimodalen Vliese. Die Abweichung beträgt ein Vielfaches und ist erklärbar, wenn man die spezifische Oberfläche der bimodalen und unimodalen Vliese (Abbildungen 3.7 und 3.35) zu Rate zieht. Es konnte experimentell bestätigt werden, dass sowohl für uni- als auch bimodale elektrogewebene

Faser-Vliese aus PAN die gemessenen Oberflächen deutlich über den erwarteten Werten lagen. Diese Abweichungen waren für bimodale Vliese höher. Ursachen hierfür sind wahrscheinlich *beads*, Undulationen und eine raue Faseroberfläche. Diese Strukturen treten, den REM-Aufnahmen zufolge, bei bimodalen Vliesen häufiger auf, möglicherweise aufgrund des *Multijet-Elektrospinnens*. Der Grund für die große Abweichung der realen Werte von den Idealwerten der Simulationen liegt in der Empfindlichkeit der Messmethoden und der Charakteristik der gemessenen Eigenschaften. Während bei der Porendurchmesserbestimmung die Oberflächenstrukturen der Fasern nur eine geringe Rolle spielen, haben Abweichungen von der ideal runden, glatten Fasergeometrie auf die BET-Messungen einen großen Einfluss [72, 133]. Aus diesem Grund lässt sich annehmen, dass für das Zutreffen der Vorhersagen zu Porendurchmessern in den Faser-Vliesen die Annahme der idealen Strukturen weniger streng erfüllt sein müssen als für Vorhersagen zu Oberflächen.

Eine Bestätigung dieser Aussagen liefert Abbildung 3.41 anhand der berechneten inneren Oberfläche. Diese berücksichtigt gewichtet die unterschiedlichen Faserdurchmesser im Vlies. Es zeigt sich, dass diese Werte näher an den theoretischen Modellen zu unimodalen Vliesen liegen. Eine geringfügige Abweichung liegt jedoch vor, weshalb auch für bimodale Faserstrukturen festgestellt werden muss, dass die innere Oberfläche durch die strukturellen Uneinheitlichkeiten nur schwach mit den theoretischen Annahmen korreliert. Für die Betrachtung der Oberflächen von elektrogesponnenen uni- oder bimodalen Faser-Vliesen können die Modelle von Tomadakis et al. daher nur unter Vorbehalten genutzt werden. Zeigen die Fasern geringfügige Diskrepanzen zur idealen Oberfläche, so scheidet dies völlig aus.

Zur Betrachtung der **Permeabilitäten** der bimodalen Faser-Vliese wurde stets das arithmetische Mittel der drei bestimmten Permeabilitäten verwendet. Weiterhin wurden die Permeabilitäten der unterschiedlichen Faserkombinationen (Massenanteile MA) über die verschiedenen Vliesdicken gemittelt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mithilfe des gewichteten Faserdurchmessers in reduzierter Form analog zu der Vorgehensweise bei den homogenen PAN-Vliesen mit den Erwartungen der Simulationen verglichen (Abbildung 3.13). Das dafür genutzte Modell beschrieb den Fluss orthogonal zur Faserebene eines frei überlappenden 2-D Faser-Vlieses.

Dieses Modell sollte in guter Näherung dem Verhalten einer nicht überlappenden Faserstruktur entsprechen. Begründet wurde das bereits in Kapitel 2.2, jedoch lässt sich

anhand der bisherigen Ergebnisse ebenfalls postulieren, dass diese Annahmen gültig sind. Zur Validität dieser Annahmen in Bezug auf ein bimodales Vlies konnte jedoch keine klare Aussage getroffen werden. Es ist zu erwarten, dass die Permeabilität maßgeblich von den Porendurchmessern und kaum von der Oberflächenstrukturierung der Fasern beeinflusst wird. Da die experimentell ermittelten Porendurchmesser bereits gute Übereinstimmungen zu den theoretischen Vorhersagen zeigen, sollte auch der Vergleich der realen und idealen Permeabilitäten möglich sein und eine gute Übereinstimmung liefern. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Abbildung 3.42 graphisch dargestellt.

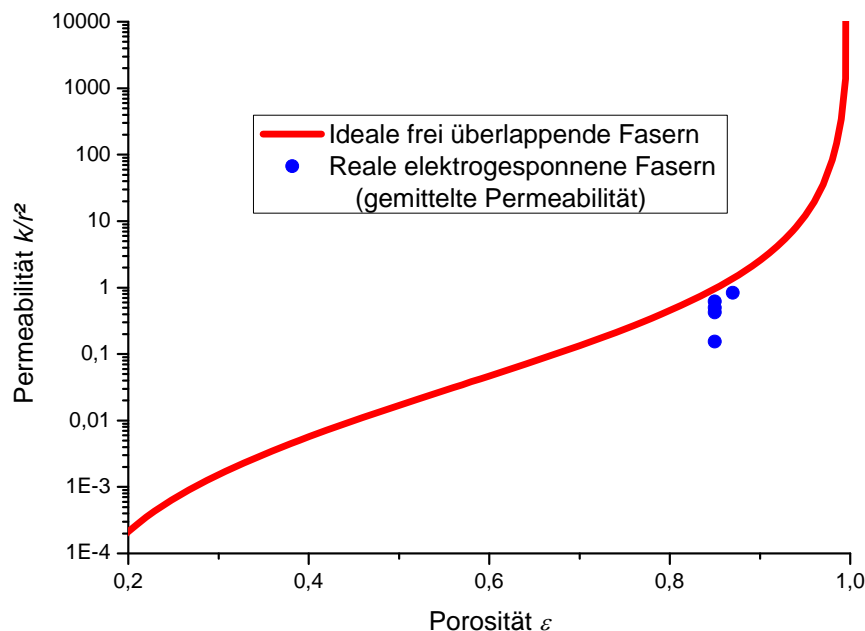


Abbildung 3.42: Vergleich der Permeabilität der bimodalen Vliese mit den theoretischen Erwartungen idealer unimodaler Faser-Vliese in reduzierter Form. Die rote Kurve gibt die Permeabilität orthogonal zu idealen, frei überlappenden 2-D Faserstrukturen wieder. Dies ist unter Formulierung einiger Annahmen gerechtfertigt. Die blauen Punkte stellen die, über die Vliesdicke und Druckbereiche gemittelten, Permeabilitäten orthogonal zu den realen, nicht überlappenden, bimodalen 2-D Faserstrukturen dar. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit der Theorie, mit einer geringen Streuung der Ergebnisse. Lediglich die Werte des unimodalen Vlies, das nur aus dicken Fasern besteht, weicht stärker ab.

Abbildung 3.42 zeigt deutlich, dass für die Betrachtung der Permeabilität von heterogenen bimodalen, elektrogewebenen Faser-Vliesen die theoretischen Vorhersagen genutzt werden können. Die Messergebnisse liegen mit geringen Abweichungen innerhalb des theoretisch erwarteten Bereichs. Da die Permeabilität in reduzierter Form aufgetragen wurde, bedeutet dies, dass sie näherungsweise proportional zum Quadrat des Faserdurchmessers sein sollte. Dies gilt auch für bimodale Vliese in Bezug auf den gewichteten Durchmesser. Lediglich das

Vlies, das ausschließlich aus dicken Fasern besteht zeigt eine etwas geringere Permeabilität. Eine mögliche Begründung für dieses Verhalten wurde bereits am Beispiel der homogenen Vliese (Kapitel 3.1) geliefert. So können Grenzflächeneffekt zu Einstömungsverzerrungen führen, die die Permeationseigenschaften des Vlieses ändern. In bimodalen Fasern, in denen zwei verschiedene Faserdurchmesser auftreten, äußert sich dieser Einfluss nicht in einem fließenden Übergang. Aufgrund der bimodalen Verteilung zeigt sich, dass für geringe Anteile an dicken Fasern die Effekte auf den Fluss gering sind. Steigt der Anteil an dicken Fasern an, so verringert sich das Vorkommen von dünnen Fasern im Vlies, weshalb ein deutlicher Effekt auf die Permeabilität auftreten kann. Eine weitere mögliche Erklärung könnten auftretende *Slip-Flow* und *Knudsen-Effekte* sein, die durch dicke Fasern im Vlies verringert oder verhindert werden. Diese Erklärungsansätze müssen allerdings noch genauer überprüft werden.

Es lässt sich dennoch festhalten, dass die Befunde der Experimente zu bimodalen Faser-Vliesen dem Vergleich mit den Erwartungen der Theorie stand halten. Dies ist erstaunlich, bedenkt man, dass diese für unimodale Vliese konzipiert wurden. Einzig die innere Oberfläche zeigt große Abweichungen, die auf die Fasermorphologie zurückzuführen sind.

Überblick über heterogene Nanofaser-Vliese

Die in diesem Kapitel durchgeführten Experimente zu bimodalen Faser-Vliesen konnten zeigen, dass auch für diese heterogenen Faserstrukturen die Vorhersagen der theoretischen Betrachtungen von Tomadakis et al. Gültigkeit besitzen. Dazu musste jedoch der gewichtete Faserdurchmesser der bimodalen Verteilung als Referenz eingeführt werden. Dieser ergab sich aus den Masseanteilen der versponnenen Polymerkonzentrationen und den Faserdurchmessern im Vlies. Es wurde festgestellt, dass sowohl die *mean interception lengths* als auch die Kapillarporen einen annähernd linearen Zusammenhang mit dem gewichteten Faserdurchmesser zeigten, wie für unimodale Fasern (Kapitel 3.1) beobachtet. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Gasfluss und Permeabilität sich ebenso verhalten, wie bei unimodalen Vliesen. Die Permeabilität und der Gasfluss steigen mit zunehmendem, gewichtetem Faserdurchmesser an. Gleichzeitig fiel auf, dass auch bei bimodalen Vliesen *Knudsen Effekt* und *Slip-Flow* oder Grenzflächeneffekte auftreten können. Neben den Faserdurchmessern wurde auch der Einfluss der Vliesdicke auf Porenstruktur und Permeabilität untersucht. Es zeigte sich für die Porendurchmesser die gleichen Zusammenhänge, die in Kapitel 3.2 herausgefunden wurden. Steigt die Vliesdicke an, verringern sich die Kapillarporendurchmesser.

Für die innere Oberfläche von bimodalen Vliesen zeigten sich deutliche Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von den theoretisch erwarteten Werten. Die real erhaltenen Oberflächen waren deutlich größer. Dies entsprach dem Verhalten von unimodalen Vliesen aus Kapitel 3.1. Wichen die Fasersysteme stark von den idealen Strukturen ab, z. B. aufgrund von rauen Oberflächestrukturen oder *beads*, so äußerte sich dies besonders deutlich in der inneren Oberfläche. Dies zeigte, dass die Fasermorphologie großen Einfluss ausübt.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Experimente an bimodalen Vliesen mit den für ideale unimodale Faser-Vliese getroffenen Modellvoraussagen zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung. Auf Basis dieser Ergebnisse können Prognosen zu den Eigenschaften von unimodalen oder bimodalen, elektrogesponnenen Faserstrukturen getroffen werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Elektrogesponnene Vliese, aufgebaut aus Nanofasern, finden zunehmend Anwendungen insbesondere im Filterbereich. Um solche Filter gezielt auf das jeweilige Anwendungsgebiet einstellen zu können, sind genaue Kenntnisse über den Zusammenhang von Filteraufbau und Filterfunktion erforderlich. In der Literatur ist eine ganze Reihe von theoretischen Überlegungen z. B. auf Basis von Monte Carlo Simulationen zu dieser Fragestellung zu finden. Sie korrelieren Faserdurchmesser und Gesamtporosität für verschiedene Anordnungen der Fasern im Vlies mit Größen wie dem Porendurchmesser, der spezifischen Oberfläche und der Permeabilität. Eine Einschränkung ist allerdings, dass in allen Fällen Idealstrukturen für den Vliesaufbau zugrunde gelegt werden. Annahmen sind insbesondere einheitliche Faserdurchmesser, das Vorliegen vollständig gestreckter Fasern, glatte Faseroberflächen.

Reale elektrogesponnene Nanofaser-Vliese weichen in ihrem Aufbau meist beträchtlich von diesen Idealstrukturen ab, dies betrifft u. a. das Vorhandensein einer Faserdurchmesserverteilung oder auch von Poren auf Faseroberflächen, Verdickungen (*beads*) oder einen heterogenen Vliesaufbau. Dennoch muss es das Ziel sein, auch für solche nichtidealen Vliesstrukturen Vorhersagen über Filtereigenschaften auf Basis des Filteraufbaus machen zu können. In dieser Arbeit wurde nun der Frage nachgegangen, in welchem Ausmaß die für Idealstrukturen erfolgten theoretischen Aussagen zu Filtereigenschaften auf reale, strukturell nichtideale Nanofaser-Vliese übertragen werden können und damit auch der Frage, welche Strukturelemente des Vliesaufbaus tatsächlich empfindlich Filtereigenschaften kontrollieren.

Ziel dieser Arbeit war es also, die Übertragbarkeit von theoretischen Modellvorstellungen zu Faser-Vlieseigenschaften, basierend auf Ideal-Vliesstrukturen, auf reale Nanofaser-Vliese mit nichtidealen Strukturen zu überprüfen. Ein solcher Vergleich von theoretischen Vorhersagen und experimentellen Befunden ist für fast alle Anwendungsgebiete für Faser-Vliese von wesentlicher Bedeutung, da nur eine gezielte, korrekte Einstellung der makroskopischen Vlieseigenschaften eine optimierte Vliesgestalt ermöglicht. Es zeigte sich, dass die durchgeführten Untersuchungen neue Erkenntnisse über die Eigenschaften von elektrogesponnenen Vliesen mit geringer und hoher struktureller Nichtidealität liefern.

In dieser Arbeit wurden zunächst im ersten Teil die relevanten theoretische Modelle zu idealen Faserstrukturen detailliert zusammengetragen und ihre Aussagen zur Korrelation zwischen Vliesaufbau und Filtereigenschaften herausgearbeitet. Wesentliche Aussagen sind, dass Größen wie Porendurchmesser, spezifische Oberfläche und Permeabilität direkt durch die Vorgabe der Faserdurchmesser und die Gesamtporosität des Vlieses bestimmt sind. Bei großen Porositäten, typischerweise oberhalb von 80%, hat die Fasernanordnung in den Vliesen selbst hiernach keinen signifikanten Einfluss auf diese Größen.

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich zunächst mit der Präparation von Nanofaser-Vliesen die in Fasermorphologie und Vliesarchitektur sowohl nah an, als auch stark abweichend von den der idealen Modellvliese sind, und mit der Charakterisierung des Filteraufbaus. Homogene, unimodale Faser-Vliese wurden ebenso untersucht wie Vliese mit elektrogesponnenen Bändern und mit heterogenen Architekturen bestehend aus Fasern und Filterträgern. Zusätzlich wurde ein bisher kaum analysiertes heterogenes System aufgebaut aus bimodalen nichtidealen Faserverteilungen untersucht.

Der weitere Schritt bestand in der Analyse der für die Filterfunktionen relevanten Vlieseigenschaften, d. h. insbesondere der Porendurchmesser, der spezifischen Oberflächen und der Permeabilitäten für die verschiedenen Vliesarchitekturen unter Einsatz verschiedenartiger Charakterisierungstechniken. Die so erhaltenen Ergebnisse wurden dann mit den theoretischen Vorhersagen verglichen und zwar auf einer absoluten Skala.

Es zeigte sich, dass die Filtereigenschaften von homogenen, elektrogesponnenen Faser-Vliesen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen der theoretischen Modelle aufweisen. Dies galt erstaunlicherweise auch für nichtideale bimodale Faserverteilungen. Für elektrogesponnene Bänderstrukturen konnte festgestellt werden, dass diese starke Abweichung der Fasermorphologie von der idealen Struktur einen großen Einfluss auf die Vlieseigenschaften ausübt. Es wurde festgestellt, dass in Bändervliesen sowohl die Kapillarporendurchmesser als auch die Permeabilität deutlich kleinere Werte aufwiesen als für die Idealvliese vorhergesagt.

Weiterführende Charakterisierungen ergaben, dass für elektrogesponnene Vliese aus Fasern und Bändern die erzeugte Vliesdicke einen wichtigen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften ausübt. Nahm die Vliesdicke zu, so verringerten sich die

Kapillarporendurchmesser immer weiter, bis schließlich bei hohen Vliesdicken ein Sättigungswert erreicht wurde. Die Vliesdicke übte außerdem einen Einfluss auf die ermittelte Permeabilität aus. Es konnte gezeigt werden, dass die Permeabilität mit der Dicke der Vliese anstieg, ein Verhalten, dass nach den theoretischen Modellvorhersagen nicht auftreten sollte.

Zur Untersuchung des Einflusses von Trägervliesen auf die Vlieseigenschaften wurden verschiedene Nanofaserdurchmesser und –vliesdicken auf Filterträgern betrachtet. Es wurde festgestellt, dass auch auf Trägervliesen die Nanofaserschichten den entscheidenden Einfluss auf die Filtereigenschaften ausüben. So veränderten sich schon bei geringen Vliesdicken die Abmessungen der Kapillarporen dieser heterogenen Architektur deutlich. Nahm die Beschichtung mit Nanofasern zu, so trat rasch eine Sättigung auf, ab der sich die Porendurchmesser nicht mehr veränderten. Es zeigte sich ferner, dass besponnene Filterträger eine genauso hohe Permeabilität aufwiesen wie unbehandelte Trägervliese trotz der durch die Nanofaserbeschichtung erzeugten kleineren Porendurchmesser. Die Permeabilität wurde auch durch dickere Beschichtung nicht verschlechtert, was eine Effizienzsteigerung solcher Architekturen für die Filtration bedeutet.

Durch die hier durchgeführte Arbeit konnte deutlich gezeigt werden, dass die theoretischen Modellvoraussagen für elektrogesponnene Faser-Vliese in vielen Fällen sehr gut anwendbar sind. Dies betrifft neben homogenen Vliesen überraschenderweise auch heterogene, bimodale Faser-Vliese. Aus der Beobachtung von Abweichungen zwischen Vorhersagen und experimentellen Befunden bei komplexeren Vliesarchitekturen konnten wesentliche Erkenntnisse für Struktur-Eigenschaft-Korrelationen in realen Nanofaser-Vliesen gewonnen werden.

Der hier vorliegende wissenschaftliche Beitrag zur Untersuchung makroskopischen Eigenschaften von Faser-Vliesen bietet unterstützende Erkenntnisse für die gezielte Prognose und Konzeption von optimierten Faser-Vliesen für zahlreiche Anwendungen.

5 Experimentelle Übersicht

5.1 Verwendete Chemikalien

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und ihre Bezugsquellen angegeben:

- Polyamid 6 Ultramid®B3 $M_W=18\,000\text{ g/mol}$ (BASF)
 $\rho = 1,13\text{ g/cm}^3$ [134]
- Polyacrylnitril $M_W=150.000\text{ g/mol}$ (Polyscience, Inc.)
 $\rho = 1,18\text{ g/cm}^3$ [135]
- *N,N*-Dimethylformamid, 99,8% (Carl Roth GmbH+Co. KG)
- Ameisensäure 98-100% (Merck)
- GalwickTM(15,9 dynes/cm = 159 $\mu\text{N/cm}$) (Porous Materials, Inc.)
- p-dotierte Silizium-*Wafer* (Siltronic AG)
- Agar 100 RESIN Kit (R 1031) (Agar Scientific Ltd.)
- Cellulosefilter

Sämtliche Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

5.2 Herstellung der Polymerlösungen

Je nach Polymer wurden unterschiedliche Lösungen angesetzt. Dabei wurde der Konzentrationsbereich abgedeckt, welcher für das Elektrosponnen entsprechender Polymere geeignet war. Für das verwendete Polyamid 6 (PA) entsprach dies einem Konzentrationsbereich von 15-35%wt. Als Lösungsmittel wurde Ameisensäure gewählt. Polyacrylnitril (PAN) wurde in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Der Konzentrationsbereich lag zwischen 5 und 15%wt. Der Konzentrationsbereich wurde für Polyamid in unterschiedlichen Inkrementen zwischen 1 und 2,5% variiert, während für PAN Inkremente von 1% gewählt wurden.

Die Polymerlösungen wurden gerührt, bis sich sämtliches Polymer gelöst hatte, mindestens jedoch über Nacht. Für PAN Lösungen höher Konzentration konnte eine vollständige Lösung nur durch Erwärmen erreicht werden. Hierzu wurden die Lösungen bei ca. 60°C im Ultraschallbad solange aufbewahrt, bis das Polymer vollständig gelöst war.

5.3 Elekterspinnen

Abhängig von der gewünschten Vliesarchitektur wurden unterschiedliche Elekterspinnanlagen und Aufbauten genutzt. Zur Herstellung ungeordneter unimodaler PAN-Faser-Vliese diente eine Spinnanlage, die von oben nach unten spinnt (Anlage 1). Diese Apparatur konnte ebenfalls als Multijet-Spinnanlage genutzt werden (Abbildung 5.1a). Der Vorschub wurde durch einen Drehmotor erreicht, welcher in diskreten Stufen einstellbar war (Abbildung 5.1c). Dadurch konnte Flussraten zwischen 0,2 mL/h und 200 mL/h erreicht werden. Zum Spinnen wurden 1mL Spritzen der Firma B. Braun Melsungen AG verwendet, die mit abgeschliffenen Edelstahlkanülen (Sterican 0.6x30 mm, B. Braun Melsungen AG, Deutschland) versehen wurden. Es konnten Spannungen zwischen 0 und 20 kV an der Kanüle angelegt werden. Als Kollektor diente eine Aluminiumfolie die auf einem Drehteller angebracht wurde (Abbildung 5.1c). Der Drehteller diente gleichzeitig als geerdete Gegenelektrode und rotierte mit einer Geschwindigkeit von 25 U/min. Der Elektrodenabstand konnte zwischen 1 und 40 cm eingestellt werden.

Zur Herstellung der unimodalen Faser-Vliese wurden Konzentration zwischen 5 und 15%wt versponnen. Die Flussrate betrug zwischen 0,2 und 4 mL/h, die angelegte Spannung lag bei 15 kV. Der Elektrodenabstand betrug ca. 20 cm, die Temperatur 20-22°C.

Zur Herstellung von bimodalen Vliesen mit physikalisch heterogener Faserstruktur wurde dieselbe Apparatur verwendet. Die Spezifikationen blieben die gleichen. Einzige Unterschiede waren die Verwendung von vier 1 mL Spritzen, die quadratisch in der Halterung der Anlage angeordnet waren (Abb. 5.1a). Die Kantenlänge dieser quadratischen Anordnung betrug 5.8 cm. Eine Durchmischung der unterschiedlichen Fasern erfolgte durch die Verwendung des Drehtellers mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 25 U/min.

Faser- und Bänder-Vliese aus PA wurden in einer moderneren Spinnanlage erzeugt (Anlage 2, Abbildung 5.1b). In dieser Anlage konnte die Luftfeuchtigkeit gezielt eingestellt werden, indem ein Lufttrockner (PNEUDRI MiDAS, domnick hunter GmbH, Deutschland), angeschlossen wurde. Mit ihm wurden rel. Luftfeuchtigkeiten zwischen 20% und 70% eingestellt. In Anlage 2 konnte die Spannung an der Kanüle von 0 bis 29,4 kV und an der Gegenelektrode von 0 bis -29,4 kV eingestellt werden. Der Elektrodenabstand konnte zwischen 1 und 30 cm betragen. Der Vorschub wurde über Hydraulikpumpen erreicht. Die Flussrate konnte in einem Bereich zwischen 0,03 und 3 mL/h gewählt werden. Für die Herstellung der PA-Vliese wurde der Drehteller nicht verwendet. Für die Untersuchungen der

Parametereinflüsse auf die Bänderbildung wurde auf Silizium-*Wafer* gesponnen, für die Untersuchung der Einflüsse der Vliesdicken wurde als Gegenelektrode eine Aluminiumfolie genutzt. Für die Herstellung der besponnenen Cellulosefilter wurden die Filterpapiere auf Aluminiumfolie aufgebracht, welche als Gegenelektrode diente. Zum Spinnen wurde eine 1 mL Spritze der Firma B. Braun Melsungen AG verwendet, die mit abgeschliffenen Edelstahlkanülen (Sterican 0.6x30 mm, B. Braun Melsungen AG, Deutschland) versehen wurde.

Zur Herstellung der PA-Faser-Vliese wurden Konzentration zwischen 15 und 35%wt versponnen. Die Flussrate betrug zwischen 0,1 und 0,3 mL/h, die angelegte Spannung lag bei 15 kV. Der Elektrodenabstand betrug ca. 15 cm, die Temperatur zwischen 20 und 22°C.



Abbildung 5.1: Elektrosppinnapparaturen. a) Anlage 1. In der Halterung können eine bis vier Spritzen für das einfache und das Multijet-Elektrosponnen angebracht werden. b) Anlage 2. Es wurde eine Einzelspritzenaufbau genutzt. Die Anlage ließ sich abschließen, so dass Temperatur und Luftfeuchtigkeit gezielt eingestellt werden konnten. c) Motorisierter Drehteller mit besponnener Aluminiumfolie. Dieser Teller wurde in Anlage 1 und Anlage 2 verwendet.

5.4 Herstellung der Vliesquerschnitte

Vliesquerschnitte wurden benötigt, um die Vliesdicke und die Porendurchmesser (*mean interception length*) zu bestimmen. Für die Herstellung der Querschnitte wurden unterschiedliche Methoden getestet. Als geeignet stellte sich das Einharzen in Epoxidharz heraus. Dazu wurden zunächst die viskosen Komponenten des Harz Kits (Harz: Agar100 epoxy resin, Härter: Dodecenylsuccinic anhydride (DDSA) und Methyl nadic anhydride (MNA)) im Ofen auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden von diesen erwärmten Komponenten 5g Harz, 4 g DDSA und 2 g MNA entnommen und in einem ebenfalls vorgewärmten 25 mL Erlenmeyerkolben mit Magnetrührfisch vereint. Nach 3 min Rührzeit wurde 0,325 g Beschleuniger (Benzyltrimethylammoniumchlorid (BDMA), RT) hinzugegeben und eine Minute weiter gerührt. Nach einer zweiminütigen Wartezeit wurde die fertige Harzlösung mit einer Pipette (Eppendorf Research, Eppendorf AG, Deutschland) in vorgefertigte Kunststoffformen gegeben, in denen sich ausgeschnittene Teile der zu untersuchenden Faser-Vliese befanden. Durch eine langsame Zugabe wurde versucht, möglichst wenige Luftblasen innerhalb des Vlieses einzuschließen. Die Aushärtung dauerte 24 h bei 60°C im Ofen.

Die Epoxidharzblöcke wurden einzeln aus dem Ofen entfernt und sofort mit Hilfe einer Rasierklinge (Wilkinson Sword Classic, Wilkinson Sword GmbH, Deutschland) in dünne Scheiben geschnitten. Um saubere Querschnitte der eingeharzten Vliese zu erhalten, wurden die warmen und daher flexiblen Epoxidharzblöcke geschnitten. Für jede Probe wurde eine neue Klinge oder ein nicht benutzter Bereich der Klinge verwendet. Unterstützend wurde ein Heißluftfön mit geringer Leistungseinstellung auf die Schnittstelle gerichtet.

Die fertigen Querschnitte wurden unter einem Lichtmikroskop verlesen und Exemplare mit möglichst glatter Schnittkante ausgewählt. Dazu wurden die Proben unter einem *Labolux S* Lichtmikroskop der Marke *Leitz* untersucht.

5.5 Charakterisierungsmethoden

Faserdurchmesserbestimmung am REM

Zur Charakterisierung einiger Eigenschaften der elektrogesponnenen Proben wurden zwei Rasterelektronenmikroskope (REM) benutzt. Diese waren ein Hitachi, REM 4001, Japan und ein JEOL, JSM-7500F JEOL, Japan. Zur Bestimmung der Faserdurchmesser einiger Vliese wurden Silizium-*Wafer* mit einer Kantenlänge von ca. 5 mm während des Elektrosinnens auf den Kollektor aufgebracht. Die Vliese, die auf Aluminiumfolie gesponnen wurden, wurden mit dieser zusammen verwendet, indem Proben mit einer Kantenlänge von ca. 5 mm ausgeschnitten wurden. Zur Untersuchung der besponnenen Filterpapiere wurden entsprechende Proben angefertigt, wobei dies ohne Aluminiumfolie oder Silizium-*Wafer* erfolgte. Die Proben wurden zur Untersuchung unter dem REM mit einem Gemisch aus Isopropanol und Graphit bzw. Xylol und Graphit (*Planocarbon*[®] bzw. *Leit-C*[®]) auf speziell für die Elektronenmikroskope angefertigten Edelstahlträgern fixiert. Die Proben wurden für das Hitachi mit Gold (Auto306, Edwards, USA), für das JEOL mit Platin (Alto 2500, Gatan Inc.) bedampft. Die Beschleunigungsspannung wurde an beiden Elektronenmikroskopen zwischen 2 und 5 kV gehalten. Die Erhebung der Faserdurchmesser erfolgte mit der Bildbearbeitungssoftware *ImageJ* (*ImageJ* 1.32j, USA). Die Faserdurchmesser wurden über je 100 Messungen gemittelt. An bimodalen Vliesen wurden für beide Polymerkonzentrationen je 100 Messungen durchgeführt. Bei den elektrogesponnenen Bändervliesen wurde die Breite der Bänder über je 100 Messungen ermittelt.

Bestimmung der Vliesdicke mittels Mikrometer-Schraube, REM und LSM

Die Dicken der Vliese wurden mit einer Mikrometerschraube [136] (Mitutoyo: 0-25 mm, 0,001 mm, Nr.: 293-805), die über eine Drehmomentsperre (Ratsche) verfügte, ermittelt. Die genauen Kenndaten dieser Bogenschraube konnten nicht mehr ermittelt werden, jedoch hatte das vergleichbare Modell Mitutoyo: Nr.: 293-240 aus der gleichen Serie folgende Werte: Messbereich = 0-25 mm, kleinste Messschritte: 0,001 mm, Ungenauigkeit: $\pm 2 \mu\text{m}$, Messkraft: 5-10 N, Auflagefläche der Spindel: 0,32 cm² (Durchmesser = 6,35 mm). Daraus resultiert ein Oberflächendruck von 156 kPa (15,6 N/cm²) während der Messung.

Zur Bestimmung der Vliesdicke wurden je 20 Messungen pro Probe durchgeführt, die gleichmäßig über die Fläche verteilt wurden. Daraus konnte die mittlere Vlieshöhe bestimmt werden. Die Messergebnisse wurden zur Überprüfung dieser Methode verglichen mit Messungen am REM (JEOL, JSM-7500F, Japan) und am Laser Scanning Mikroskop

(LSM 5 Pascal, Carl Zeiss AG, Deutschland). Zur Überprüfung der Vlieshöhe wurden unter dem REM bei geringer Vergrößerung Übersichtsbilder der Querschnitte (Kapitel 5.4) aufgenommen und die Höhen der Fasermatten aus diesen Aufnahmen mit dem Programm *ImageJ* (*ImageJ* 1.32j, USA) bestimmt. Zur Bestimmung der Vliesdicke unter dem Laser Scanning Mikroskop wurden Vliese, die auf Silizium-*Wafer* gesponnen wurden, untersucht. Dafür wurden die Vliese mit einem Skalpell zerteilt und eine Hälfte des Vlieses entfernt. Die Vliese wurden unter dem LSM an der entstandenen Schnittkante betrachtet. Dabei wurde die Vergrößerung so gewählt, dass sowohl eventuelle Beeinträchtigungen von *Wafer* und Vlies als auch unbeeinträchtigte Flächen untersucht werden konnten. Anhand des Null-Levels des unbeeinträchtigten *Wafers* und der Erhöhung des unbeeinträchtigten Teils des Faser-Vlieses konnte die Vlieshöhe bestimmt werden. Dazu wurde die Probe vom Null-Level ansteigend durchgescannt, bis die oberste Schicht des Faser-Vlieses erreicht wurde [137]. Die ermittelten Vliesdicken dienten der Bestimmung der Porosität und Permeabilität.

Bestimmung der Porosität

Zur Bestimmung der Porosität wurde aus jedem Vlies eine größere Probe ausgeschnitten (Kantenlänge von mehreren cm). Die ausgeschnittene Fläche wurde mit Hilfe einer Schieblehre gemessen. Die Dicken der Vliese wurden wie oben beschrieben mit einer Mikrometer-Schraube bestimmt. Daraus wurde das Gesamtvolumen ermittelt. Die Masse der Vliese wurde mit einer Feinwaage (R200D, Sartorius AG, Deutschland) bestimmt. Über das erhaltene Volumen und die Dichte von amorphem PAN, bzw. PA, sowie der Masse der Probe wurde die Porosität der Vliese berechnet. Die exakte Vorgehensweise ist in Kapitel 3.1 ausführlich beschrieben.

Bestimmung der Porendurchmesser (mean interception length) mittels

Querschnittsanalyse

Zur Bestimmung der mittleren Porendurchmesser wurden Faser-Vliese wie oben beschrieben eingeharzt und Querschnitte erzeugt. Diese Querschnitte wurden anschließend mit *Planocarbon*[®] auf Edelstahlträgern fixiert und mit Platin (Alto 2500, Gatan Inc.) bedampft. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (JEOL, JSM-7500F, Japan) wurden mit der Bildbearbeitungssoftware *ImageJ* (*ImageJ* 1.32j, USA) vermessen. Dabei wurden die Abstände zwischen den Oberflächen der Fasern bestimmt, um die *mean interception lengths* zu ermitteln, wie sie in Kapitel 2.1 beschrieben wurden. Die Trajektorie der Abstände verlief möglichst entlang der Raumachsen und wich nur geringfügig davon ab. Es wurden pro Achse

je 50 Messungen durchgeführt und die Werte gemittelt. Da für die Raumrichtung (Y-Achse) der Faserebene, die in die Bildebene der Querschnitte hineinragt, diese Analysen nicht zugänglich waren, wurden entlang der anderen Raumrichtung der Ebene (X-Achse) zweimal 50 Messungen durchgeführt, um getrennt für X- und Y-Richtung die *mean interception length* zu erhalten. Für die Raumrichtung senkrecht zu der Faserebene (Z-Achse, Richtung der Vliesdicke) wurden ebenso 50 Messungen durchgeführt. Aus der Kombination dieser Werte konnte der Porendurchmesser abgeschätzt werden. Dazu wurden die drei Werte für die Raumrichtungen arithmetisch gemittelt.

Bestimmung der Porendurchmesser (Kapillarporen) mittels Kapillarflussporometrie

Zur Bestimmung der Kapillarporen diente ein Kapillarflussporometer (CFP-1200 AEXL) der Firma Porous Materials, Inc. (PMI, USA). Mit dieser Charakterisierungsmethode können unter anderem die größte Kapillarpore (*bubble point pore*), die mittlere Kapillarpore (*mean flow pore*) und die Verteilung der Kapillarporendurchmesser bestimmt werden (siehe Kapitel 2.4).

Zur Bestimmung dieser Porendurchmesser wurden zunächst unbehandelte Proben untersucht und eine aufsteigende Fluss-Druck-Kurve aufgenommen. Anschließend wurden die Proben mit GalwickTM benetzt, einer Flüssigkeit mit definierter, geringer Oberflächenspannung von 159 $\mu\text{N}/\text{cm}$. Danach wurde die aufsteigende Nasskurve aufgenommen, aus der die Porenverteilung bestimmt wurde. Die Messung verläuft automatisiert über das von PMI bereitgestellte Programm *CapWin*. Die Daten wurden als *Microsoft-Excel*-Datei exportiert und für weitere Auswertungen mit *Origin* umgewandelt.

Bestimmung der inneren Oberflächen mittels BET-Methode

Die BET-Messungen [138] wurden mit Hilfe von 2 Messapparaturen und den mitgelieferten Programmen durchgeführt. Für die Bestimmung der Oberfläche der unimodalen Faser-Vliese wurden die Apparatur und das Programm der Firma Micromeritics Instrument Corp. (USA) genutzt. Zum Vorbereiten bzw. Entgasen der Proben wurde das Micromeritics Vac Prep061 verwendet. Das Micromeritics Gemini V diente anschließend zur Oberflächenanalyse. Die Probengefäße wurden leer und befüllt gewogen, um die Probenmasse zu bestimmen. Vor der Messung wurde 1 Nacht im Vakuum und bei 50°C getrocknet und anschließend nochmals die Masse der Probe unter N₂-Atmosphäre bestimmt. Die Proben sollten eine Masse von 0,5 g aufweisen, jedoch waren hier, aufgrund der großen spezifischen Oberfläche der Faser-Vliese, 0,05 g ausreichend. Das Gemini V wurde einige Zeit vor der Messung mit Stickstoff

durchflutet und mit zwei leeren Probengefäßen geeicht. Die Messung erfolgte immer in Referenz zu einem leeren Gefäß und unter Stickstoffkühlung ($-195,8^{\circ}\text{C}$). Die Datenauswertung erfolgte mit dem Programm *GeminiV2.00*, wobei eine weitere Auswertung nicht notwendig war.

Für die Oberflächenbestimmung der bimodalen Vliese wurde sowohl das oben beschriebene Analysegerät, als auch das BELSORP-mini II der Firma BEL JAPAN, Inc. (Japan) mit mitgeliefertem Analyseprogramm verwendet. Die Nutzung dieses Geräts erfolgte in der Arbeitsgruppe Kissel im Fachbereich Pharmazie der Philipp-Universität Marburg. Das Messverfahren entspricht in seiner Durchführung dem oben genannten, bis auf die Tatsache, dass ein Reduzierstück aus Glas verwendet wurde, um Messungenauigkeiten zu verringern.

In beiden Messverfahren wurde die spezifische Oberfläche durch das verfügbare Auswertungsprogramm automatisiert ermittelt, so dass die erhaltenen Werte direkt verwendet werden konnten. Die erhaltenen Werte sind als Fläche pro Masse angegeben, weshalb sie für einige der Diskussionen in Kapitel 3 umgerechnet werden mussten. Dazu wurde Gleichung 3.4 in Kapitel 3 verwendet, so dass die innere Oberfläche mit Angaben in Fläche pro Volumen erhalten wurde.

Bestimmung der Permeabilitäten mittels Kapillarflussporometrie

Zur Bestimmung der Permeabilität der Faser-Vliese wurde das Kapillarflussporometer (CFP-1200 AEXL) der Firma Porous Materials, Inc. (PMI, USA) genutzt. Dazu wurde die Fluss-Druck-Kurve der unbehandelten Proben verwendet. Anhand der Steigung dieser Trockenkurve konnte die Permeabilität bestimmt werden wie in Kapitel 2.4 beschrieben. Die Messung verlief automatisiert über das von PMI bereitgestellte Programm *CapWin*. Die Daten wurden als Microsoft-Excel-Datei exportiert und für weitere Auswertungen mit *Origin* umgewandelt. Um den Effekt des ansteigenden Druckes auf die Faser-Vliese zu berücksichtigen, wurden mehrere Werte bestimmt, indem die Differenzquotienten in den Druckbereichen 0,0-0,3 bar, 1,0-1,3 bar, 2,0-2,3 bar zur Bestimmung der Permeabilitäten verwendet wurden. Die gemittelte Permeabilität erhielt man aus dem arithmetischen Mittel dieser drei Permeabilitätswerte. Für die gemittelten Permeabilitäten der bimodalen Vliese aus Kapitel 3.3 wurden die gemessenen Permeabilitäten der verschieden dicken Vliese außerdem über die Anzahl der Vliese arithmetisch gemittelt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] VDI Technologiezentrum GmbH, *Nanotechnologie als wirtschaftlicher Wachstumsmarkt. Innovations- und Technikanalyse*, Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf, **2004**.
- [2] C. Hellmann, *Dissertation*, Marburg, **2009**.
- [3] X. H. Qin, S. Y. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 1285.
- [4] A. Walz, *Dissertation*, Marburg, **2009**.
- [5] M. Rudisile, *Dissertation*, Marburg, **2008**.
- [6] G. M. Bose, *Recherches sur la cause et sur la véritable théorie de l'électricité*, Wittenberg, **1745**.
- [7] Lord Rayleigh, *Philos. Mag.* **1882**, 14, 184.
- [8] J. F. Cooley, US 692,631, **1902**.
- [9] W. J. Morton, US 705,691, **1902**.
- [10] J. F. Cooley, US 745,276, **1903**.
- [11] K. Hagiwaba, O. Oji-Machi, K. Ku, Jpn 1,699,615, **1929**.
- [12] A. Formhals, US 1,975,504, **1934**.
- [13] A. Formhals, DRP 584801, **1929**.
- [14] A. Lushnikov, *J. Aerosol Sci.* **1997**, 28, 545.
- [15] A. V. Tovmash, V. N. Polevov, V. G. Mamagulashvili, G. A. Chernyaeva, A. D. Shepelevet, *Fibre Chemistry*, **2005**, 37, 187.
- [16] Y. Filatov, A. Budyka, V. Kirichenko, *Electrospinning of Micro- and Nanofibers: Fundamentals in Separation and Filtration Processes*, Begell House, Inc., Redding, **2007**.
- [17] J. Doshi, G. Srinivasan, D. Reneker, *Polym. News* **1995**, 20, 206.
- [18] S. Ramakrishna, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Pub., New Jersey, **2005**.
- [19] H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules* **2002**, 35, 2429.
- [20] C. Mit-Uppatham, M. Nithitanakul, P. Supaphol, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 2327.
- [21] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2004**, 37, 573.

- [22] S. A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Polymer* **2004**, *45*, 2017.
- [23] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2223.
- [24] R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff in: J. A. Schwartz, C. J. Contesen, K. Putger (eds) Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker Inc., New York, **2004**.
- [25] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1151.
- [26] W. E. Teo, S. Ramakrishna, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, R89.
- [27] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5670.
- [28] S. Agarwal, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Polymer* **2008**, *49*, 5603.
- [29] X. Fang, D. H. Reneker, *Journal of Macromolecular Science-Physics* **1997**, *B36*, 169.
- [30] B. Mathes, *Dissertation*, Marburg, **2009**.
- [31] S.-W. Lee, A. M. Belcher, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 387.
- [32] W. Salalha, J. Kuhn, Y. Dror, E. Zussman, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4675.
- [33] D. Placke, *Dissertation*, Marburg, **2007**.
- [34] A. Holzmeister, *Diplomarbeit*, Marburg, **2006**.
- [35] G. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1964**, *280*, 383.
- [36] L. Larrondo, R. St. John Manley, S. Ramakrishna, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* **1981**, *19*, 909.
- [37] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 4836.
- [38] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *Journal of Applied Physics* **2001**, *89*, 3018.
- [39] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 4531.
- [40] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Physics of Fluids* **2001**, *13*, 2201.
- [41] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Physics of Fluids* **2001**, *13*, 2221.
- [42] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 1149.

- [43] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Polymer* **2001**, *42*, 9955.
- [44] D. H. Reneker, A. L. Yarin, *Polymer* **2008**, *49*, 2387.
- [45] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *219*, 107.
- [46] S. Madhugiri, A. Dalton, J. Gutierrez, J. P. Ferraris, K. J. Balkus, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14531.
- [47] B. Ding, E. Kimura, T. Sato, S. Fujita, S. Shiratori, *Polymer* **2004**, *45*, 1895.
- [48] O. O. Dosunmu, G. G. Chase, W. Kataphinan, D. H. Reneker, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1123.
- [49] G. Kim, Y.-S. Cho, W. D. Kim, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 2031.
- [50] A. Holzmeister, M. Rudisile, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Europ. Polym. J.* **2007**, *43*, 4859.
- [51] J. H. Yu, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1562.
- [52] D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 933.
- [53] S. N. Reznik, A. L. Yarin, E. Zussman, L. Bercovici, *Phys. Fluids* **2006**, *18*, 062101.
- [54] M. Wang, J. H. Yu, D. L. Kaplan, G. C. Rutledge, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1102.
- [55] X.-J. Han, Z.-M. Huang, C.-L. He, L. Liu, X.-J. Han, Q.-S. Wu, *Polym. Compos.* **2006**, *27*, 381.
- [56] Y. Z. Zhang, X. Wang, Y. Feng, J. Li, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1049.
- [57] Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1929.
- [58] G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I. G. Loscertales, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1154.
- [59] Y. Zhang, Z. M. Huang, X. Xu, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3406.
- [60] H. Jiang, Y. Hu, Y. Li, P. Zhao, K. Zhu, W. Chen, *J. Controlled Release* **2005**, *108*, 237.
- [61] R. Caruso, J. H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1577.
- [62] Z. Sun, J. Zeng, H. Hou, H. Wickel, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **2005**, *130*, 15.

- [63] M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 637.
- [64] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 5770.
- [65] R. Dersch, *Dissertation*, Marburg, **2006**.
- [66] D. H. Sun, C. Chang, S. Li, L. W. Lin, *Nano Letters* **2006**, *6*, 839.
- [67] C. Hellmann, J. Belardi, R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, S. Bahnmüller, *Polymer* **2009**, *50*, 1197.
- [68] T. Grafe, K. Graham, Polymeric Nanofibers and Nanofiber Webs: A New Class of Nonwovens, *International Nonwovens Technical Conference (Joint INDA – TAPPI Conference)*. **2002**, Atlanta, Georgia, USA.
- [69] D. M. Luzhansky, *International Nonwovens Journal*, **2003**, *12*, 38.
- [70] S. Agarwal, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Chemie Ingenieur Technik*, **2008**, *80*, 1671.
- [71] O. Jirsak, F. Sanetnik, D. Lukas, V. Kotek, L. Martinova, J. Chaloupek, US 7,585,437 B2, **2009**.
- [72] M. von Bistram, *Dissertation*, Marburg, **2007**.
- [73] Lord Rayleigh, *Proc. London Math. Soc.* **1878**, *s1-10*, 4.
- [74] H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker, *Polymer* **1999**, *40*, 4585.
- [75] W. W. Zuo, M. F. Zhu, W. Yang, H. Yu, Y. M. Chen, Y. Zhang, *Polymer Engineering and Science* **2005**, *45*, 704.
- [76] M. Bognitzki, T. Frese, M. Steinhart et al., *Polym. Engin. & Sci.* **2001**, *41*, 982.
- [77] M. Vogt, *Diplomarbeit*, Marburg, **2006**.
- [78] M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, S. Patel, *Science* **2001**, *292*, 79.
- [79] S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8456.
- [80] C. Y. Gao, A. Li, L. X. Feng, X. S. Yi, J. C. Shen, *Polymer International* **2000**, *49*, 323.
- [81] C. B. Huang, S. L. Chen, C. L. Lai, D. H. Reneker, H. Qiu, Y. Ye, H. Q. Hou, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1558.
- [82] V. Y. Shkadov, A. A. Shutov, *Fluid Dynamics Research* **2001**, *28*, 23.
- [83] S. Koombhongse, W. X. Liu, D. H. Reneker, *Journal of Polymer Science Part B- Polymer Physics* **2001**, *39*, 2598.
- [84] J. Blachut, O. R. Jaiswal, *Computers & Structures* **2000**, *77*, 233.

- [85] U. Boudriot, R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Artificial organs* **2006**, 30, 785.
- [86] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *AIChE J.* **1991**, 37, 1175.
- [87] M. M. Tomadakis, T. J. Robertson, *J. Compos. Mater.* **2005**, 39, 163.
- [88] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *AIChE J.* **1991**, 37, 74.
- [89] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *AIChE J.* **1993**, 39, 397.
- [90] M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 616.
- [91] D. L. Johnson, J. Koplik, L. M. Schwartz, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 2564.
- [92] M. Graeser, E. Pippel, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **2007**, 40, 6032.
- [93] P. Hanefeld, U. Westedt, R. Wombacher, T. Kissel, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 2086.
- [94] P. A. Rikvold, G. Stell, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 1014.
- [95] P. A. Rikvold, G. Stell, *J. Col. Int. Sci.* **1985**, 108, 158.
- [96] H. Reiss, H. L. Frisch, J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 369.
- [97] R. Viswanadham, D. C. Agrawal, E. J. Kramer, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, 22, 1655.
- [98] E. M. Johnson, D. A. Berk, R. K. Jain, W. M. Deen, *Biophys. J.* **1996**, 70, 1017.
- [99] J. G. Williams, C. E. Morris, B. C. Ennis, *Polym. Eng. Sci.* **1974**, 14, 413.
- [100] D. J. Skamser, D. P. Bentz, R. T. Coverdale, M. S. Spatz, N. Martys, H. Jennings, D. L. Johnson, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1994**, 77, 2669.
- [101] M. Graeser, M. Bognitzki, W. Massa, C. Pietzonka, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4244.
- [102] M. Stasiak, *Dissertation*, Marburg, **2007**.
- [103] C. Roeben, M. Stasiak, B. Janza, A. Greiner, J. H. Wendorff, A. Studer, *Synthesis* **2008**, 14, 2163.
- [104] M. A. Barris, R.L. Zelinka, US 4,650,506, **1987**.
- [105] D. Groitzsch, E. Fahrbach, US 4,618,524, **1986**.
- [106] H. D. Hollingsworth & Vose GmbH (Stand **2007**).
- [107] R. S. Barhate, S. Ramakrishna, *Journal of Membrane Science* **2007**, 296, 1.
- [108] W. C. Hinds, *Aerosol Technology*, Wiley-Interscience, New York, **1982**.
- [109] S. Bhargava, *Dissertation*, Akron, **2007**.
- [110] H. M. Hiersig, *Lexikon Maschinenbau*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, **1995**.

- [111] H. Schreuder-Gibson, P. Gibson, K. Senecal, M. Sennett, J. Walker, W. Yeomans, D. Ziegler, P. P. Tsai, *Journal of Advanced Materials* **2002**, 34, 44.
- [112] P. Gibson, H. Schreuder-Gibson, D. Rivin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187-188, 469.
- [113] C. Shin, G. G. Chase, D. H. Reneker, *AIChE Journal* **2005**, 51, 3109.
- [114] C. P. Bean, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, 120.
- [115] T. H. Grafe, K. M. Graham, *Nonwovens in Filtration - Fifth International Conference* (Stuttgart), **2003**.
- [116] B. Stechkina, A.A. Kirsch, N.A. Fuchs, *Ann. Occup. Hug.* **1969**, 12, 1.
- [117] J. Pich in: M. J. Matteson, C. Orr (eds.) *Filtration - Principles and Practices*, Marcel Dekker Inc., New York, **1987**.
- [118] B. Maze, H. V. Tafreshi, Q. Wang, B. Pourdeyhimi, *Journal of Aerosol Science* **2007**, 38, 550.
- [119] R. C. Brown, *Air Filtration: An integrated approach to the theory and application of fibrous filters*, Pergamon Press, Oxford, **1993**.
- [120] R. Przekop, L. Gradon, *Aerosol Science and Technology* **2008**, 42, 483.
- [121] A. Jena, K. Gupta, *Fluid Particle Separation Journal* **2002**, 4, 227. (download von [122] am 06.05.2009).
- [122] <http://www.pmiapp.com/products/index.html> (Stand 18.10.2009).
- [123] A. Jena, Oral Presentation, **2004**. (download von [122] am 06.05.2009).
- [124] A. Jena, K. Gupta, *International Wovens Journal* **2005**, 26. (download von [122] am 06.05.2009).
- [125] A. Jena, Fundamentals of Extrusion Flow Porometry. (download von [122] am 06.05.2009).
- [126] C. Hellmann, *Diplomarbeit*, Marburg, **2007**.
- [127] T. Wang, S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 1023.
- [128] S. Y. Gu, J. Ren, G. J. Vancso, *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 2559.
- [129] J. Sutasinpromprae, S. Jitjaicham, M. Nithitanakul, C. Meechaisue, P. Supaphol, *Polym. Int.* **2006**, 55, 825.
- [130] R. Jalili, M. Morshed, S. Abdolkarim, H. Ravandi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 4350.
- [131] X. Qin, E. Yang, N. Li, S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, 3865.
- [132] B. Ding, C. Li, Y. Miyauchi, O. Kuwaki, *Nanotechnology* **2006**, 17, 3685.
- [133] M. Thieme, *Dissertation*, Marburg **2009**.

- [134] <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?bassnum=PSF404&ckck=1>
(Stand 22.11.**2009**).
- [135] [http://www.polysciences.com/Catalog/Department/Product/98/categoryId__114/
productId__319/](http://www.polysciences.com/Catalog/Department/Product/98/categoryId__114/productId__319/) (Stand 22.11.**2009**).
- [136] <http://www2.mitutoyo.de/ebooks/german/handmessgeraete/index.html#/20/>
(Stand 18.11.**2009**).
- [137] <http://www.zeiss.de/> (Stand 20.11.**2009**).
- [138] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J.Am.Chem.Soc.* **1938**, 60, 309.
- [139] F. Loyal, *Diplomarbeit in Arbeit*, Marburg, **2009**.

7 Anhang

7.1 Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich meine Dissertation „Makroskopische Eigenschaften von elektrogesponnenen Nanofaser-Vliesen: Vergleich von theoretischen Vorhersagen und experimentellen Befunden“ selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg/Lahn, den 23. November 2009

gez. Daniel Hussain

7.2 Tagungs- und Messeteilnahmen, Vorträge

7.2.1 Tagungsteilnahmen

Chemical Nanotechnology Talks VII

(23. bis 25. Oktober 2006, Frankfurt am Main)

Materialforschungstag Mittelhessen 2007

(06. Juli 2007, Rauischholzhausen)

Materialforschungstag Mittelhessen 2008

(20. Juni 2008, Marburg)

NanoSurface 2008: "Biochemisch und chemisch aktive Oberflächen"

(28. August 2008, Gießen)

5. Nanotechnologieforum Hessen: „Mit Nanotechnologien die Zukunft gestalten – Innovationspotenzial und Karrierechancen“

(13. November 2008, Frankfurt am Main)

7.2.2 Messeteilnahmen

Hannover Messe 2008

(21. – 25. April 2008, Hannover)

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften,
PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG

NanoSolutions 2008

(11. – 13. November 2008, Frankfurt am Main)

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften,
PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG

Vortrag: „Funktionelle Polymer-Nanostrukturen für neuartige Anwendungen“

nano tech 2009

(18. – 20. Februar 2009, Tokio, Japan)

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften,
PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG

Achema 2009

(11. – 15. Mai 2009, Frankfurt am Main)

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften,
PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG

Material Vision / Tectextil

(16. – 18. Juni 2009, Frankfurt am Main)

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften,
PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG

(u. a.)

7.3 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------------|---|
| ° | Grad |
| °C | Grad Celsius |
| 1-D | eindimensionale Faser- oder Vliesstruktur |
| 2-D | zweidimensionale Faser- oder Vliesstruktur |
| 3-D | dreidimensionale Faser- oder Vliesstruktur |
| Abb. | Abbildung |
| BDMA | Benzyl dimethylamine |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller (Methode zur Oberflächenbestimmung) |
| bzw. | beziehungsweise |
| cm | Zentimeter |
| cm ² | Quadratcentimeter |
| CVD | chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition) |
| DDSA | Dodecylsuccinic anhydride |
| DMF | <i>N,N</i> -Dimethylformamid |
| g | Gramm |
| h | Stunde(n) |
| HEPA | high efficiency particulate air |
| HPDE | Hochpräzisions-Elektrospinnen (high precision deposition electrospinning) |
| ln | natürlicher Logarithmus |
| LSM | Laser Scanning Mikroskop |
| m ² | Quadratmeter |
| MA | Massenanteil an dicken Fasern gesponnen aus PAN-Lösung (14%wt) |
| min | Minute(n) |
| mL | Milliliter |
| MNA | Methyl nadic anhydrid |
| n/a | nicht gemessen |
| nm | Nanometer |
| Pa | Pascal |
| PA | Polyamid |
| PAN | Polyacrylnitril |
| PPX | Poly- <i>p</i> -xylylen |
| rel. | relativ(e) |

| | |
|---------------|--|
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| RT | Raumtemperatur |
| sog. | sogenannte |
| s | Sekunde(n) |
| TUFT | tubes by fiber templates |
| V | Volt |
| X, Y, Z | Raumrichtungen (Z: Richtung der Vlieshöhe) |
| μm | Mikrometer |
| %wt | Massenprozent |
| | |
| A | Querschnittsfläche |
| a | Kantenlänge der Elementarzelle der Simulationen |
| b | Breite des Vlieses |
| c | Konzentration |
| D | Kapillarporendurchmesser |
| d | Faserdurchmesser |
| d_{fm} | Durchmesser der Mikrofaser in den Filtersimulationen |
| d_{fn} | Durchmesser der Nanofaser in den Filtersimulationen |
| d_{gew} | gewichteter Faserdurchmesser in bimodalen Vliesen |
| \bar{d} | mean interception length, interpretierbar als mittlerer Porendurchmesser. im Vlies |
| F | Gasfluss pro Zeit |
| F_A, F_A' | Kraft auf Punkt B |
| F_C, F_C' | Kraft auf Punkt B |
| h | Vliesdicke |
| k | Permeabilität |
| k_B | Boltzmann-Konstante |
| Kn | Knudsen Zahl |
| l | Länge des Vlieses |
| l_{Faser} | Gesamtlänge der Faser(n) im Vlies |
| m_{Faser} | Masse des Faserbestandteils im Vlies |
| p | anliegender Druck |
| Pe | Peclet Zahl |
| P_i | Anteil der Partikel, die durch ein Filter dringen |

| | |
|---------------------|--|
| q_f | Qualitätsfaktor |
| r | gesamter Faserradius nach eventueller Beschichtung |
| r_0 | Kernradius von partiell überlappenden Fasern |
| S | spezifische innere Oberfläche (surface area) des Faser-Vlieses bezogen auf das Volumen |
| S_{Sp} | spezifische innere Oberfläche des Faser-Vlieses bezogen auf die Masse |
| T | Temperatur in K |
| $u_c(z)$ | viskoser Materiefluss |
| V_{Ges} | Gesamtvolumen des Faser-Vlieses |
| V_{Por} | Porenvolumen des Faser-Vlieses |
| V_{Faser} | Faservolumen des Faser-Vlieses |
| α | Korrelationsparameter |
| γ | Oberflächenspannung |
| δ | Faserwachstumsfaktor (fiber growth variable) |
| Δ | Ladungsdichteveränderung |
| ε | Porosität des Faser-Vlieses (porosity) |
| ε_0 | Kernporosität des Faser-Vlieses (Ausgangsporosity) |
| ε_{eff} | Effektive Porosität (accessible porosity) |
| ε_p | Durchflussgrenzporosität |
| η | Filtereffizienz |
| Θ | Winkel der Faseranordnung in Nano/Mikrofaser-Architekturen |
| λ | mittlere frei Weglänge |
| μ | Viskosität |
| π | Pi |
| ρ | Massendichte des Faserbestandteils im Vlies |
| σ_0 | Oberflächenladungsdichte |
| σ_c | Teilchenradius |
| ω | Kontaktwinkel |
| Δp | Druckverlust, Differenzdruck |
| $\nabla p(z)$ | Druckgradient (in Z-Richtung) |